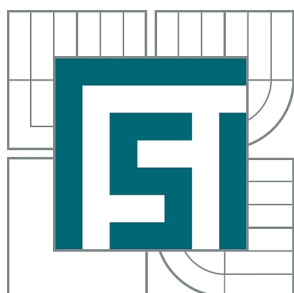




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SELEKTIVNÍ RŮST GAN NA MODIFIKOVANÝ SUBSTRÁT METODOU FIB

SELECTIVE GROWTH OF GAN LAYERS ON SUBSTRATE MODIFICATED BY METHOD FIB

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETR MAREŠ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Petr Mareš

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB

v anglickém jazyce:

Selective growth of GaN layers on substrate modified by method FIB

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude provést rešeršní studii růstu ultratenkých vrstev GaN s ohledem na užití procesu pulzní iontové depozice. Student provede sérii depozic GaN vrstev za různých fyzikálních podmínek (teplota substrátu, rychlost depozice,...). Následně budou připraveny vhodné substráty pro selektivní růst GaN ostrůvků metodou FIB.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie růstu ultratenkých vrstev GaN s ohledem na užití procesu pulzní iontové depozice.
- 2) Provedení série depozic GaN vrstev za různých fyzikálních podmínek (teplota substrátu, rychlost depozice,...).
- 3) Příprava vhodných substrátů pro selektivní růst GaN metodou FIB.

Seznam odborné literatury:

[1] T. Nagata, P. Ahmet, Y. Yamauchi, Y. Sakuma, T. Sekiguchi, T. Chikyow, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 242 (2006) 250–252.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 24.11.2011

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá selektivním růstem krystalů GaN na SiO₂. Teoretická část pojednává o charakteru růstu ultratenkých vrstev s důrazem na nitrid gallia a metody jeho přípravy. Teoretická část také obsahuje popis metody fokusovaného iontového svazku a základní principy dalších metod, které byly používány pro analýzu vzorků (AFM, XPS, fotoluminiscenční spektroskopie). Experimentální část se zabývá depozicí GaN na Si(111) s nativní vrstvou oxidu křemíku SiO₂ (1–2 nm). Fokusovaným iontovým svazkem byly na substrátu vytvořeny vhodné struktury pro selektivní růst. Selektivního růstu bylo dosaženo pomocí metody postnitridace. Následně práce studuje principy unikátní metody pulzní depozice GaN, zejména ve vztahu k možnosti řízení velikosti krystalů GaN.

KLÍČOVÁ SLOVA

GaN, FIB, pulzní depozice, postnitridace, selektivní růst, IBAD.

ABSTRACT

The thesis deals with the selective growth of GaN crystals on the SiO₂ layer. The theoretical part discusses the type of growth of ultrathin layers with focus on gallium nitride and its manufacturing. Moreover the text deals with principles of the focused ion beam and basic principles of other further methods which were used for analyzing the samples (AFM, XPS, photoluminescence spectroscopy). Experimental part consists of depositions of GaN. The silicon wafer Si(111) with native oxide SiO₂ (1–2 nm) was used as a substrate. Focused ion beam was utilized to manufacture suitable structures on the substrate. Selective growth was accomplished with the use of the postnitridation method. Method of the pulse deposition was introduced with focus on increasing the volume of crystals.

KEYWORDS

GaN, FIB, pulse deposition, postnitridation, selective growth, IBAD.

MAREŠ, Petr *Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2012. 48 s. Vedoucí práce byl Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....
(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Veliké díky patří vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., za čas a úsilí, které mi věnoval a za neocenitelnou pomoc jak při práci v laboratoři, tak i při zpracování následujícího textu. Děkuji firmě TESCAN za možnost využití jejích přístrojů a Mgr. Tomáši Šamořilovi za užitečné rady a ochotu při měření, bez kterého by tato práce nemohla vzniknout. Děkuji Janu Hulvovi a Ing. Petru Dvořákovi za cenné rady a spolupráci. Velké poděkování také patří rodině, přátelům a přítelkyni.

Obsah

Úvod	13
1 Příprava ultratenkých vrstev	15
1.1 Růstové módy	15
1.2 Epitaxní růst	16
1.3 Molekulární svazková epitaxe	17
1.3.1 Efúzní cela	18
2 Nitrid gallia a metody jeho přípravy	19
2.1 Nitrid gallia (GaN)	19
2.1.1 Substráty pro růst GaN	19
2.2 Metody přípravy GaN vrstev	21
2.3 Příprava GaN metodou MBE	21
2.3.1 Iontově-atomární zdroj pro depozici vrstev GaN	22
2.3.2 Metoda IBAD při přípravě GaN vrstev	23
3 Metody přípravy a analýzy vzorku	25
3.1 Fokuseovaný iontový svazek (FIB)	25
3.1.1 Iontový zdroj LMIS	26
3.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	28
3.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	29
3.4 Fotoluminiscenční spektroskopie	30
4 Příprava substrátů pomocí fokusovaného iontového svazku	31
5 Depozice nitridu gallia na SiO₂	33
5.1 Růst GaN vrstev na SiO ₂	34
5.1.1 Metoda depozice GaN	34
5.2 Selektivní růst Ga na SiO ₂	35
5.3 Selektivní růst GaN na SiO ₂	36
5.4 Pulzní depozice GaN vrstev	40
Závěr	45

Úvod

Následující práce se zabývá selektivním růstem krystalů nitridu gallia (GaN) na substrát modifikovaný fokusovaným iontovým svazkem. Studium vlastností nitridu gallia a dalších polovodičů, které nejsou na bázi křemíku, je centrem zájmu mnoha výzkumných týmů světa. Tato snaha o nalezení paralely ke, v současnosti, nejpoužívanějšímu polovodiči – křemíku již přinesla mnoho praktických aplikací. Existuje mnoho nekřemíkových polovodičových materiálů, které se široce využívají v průmyslu, např. ve výrobě LED (*light-emitting diode*) diod. Jedním z nich je i nitrid gallia, díky němuž bylo možné vytvořit modrou LED diodu, což umožnilo revoluci v současných záznamových médiích.

Studium samotného krystalického růstu GaN je však záležitost odlišná. Základní výzkum je obecně výzkumem minoritním a studiem vlastností krystalů GaN se zabývá velice málo výzkumných týmů. Základní metoda, která byla použita v této práci pro přípravu GaN krystalů, metoda postnitridace, je metoda, jíž se zabývají pouze dvě výzkumné skupiny. Další použitá metoda je unikátní metoda tzv. pulzní depozice, která je pro přípravu GaN krystalů použita vůbec poprvé.

Pro selektivní růst krystalů GaN bylo navíc užito křemíkových substrátů se strukturami vytvořenými fokusovaným iontovým svazkem. Schopnost dnešních FIB (*focused ion beam*) systémů umožnila leptání substrátů s rozlišením řádově 10^1 nm. V práci byla provedena série depozic krystalů GaN právě na takové struktury s cílem selektivního růstu krystalů GaN a další úpravy připravených vrstev.

Depozice měly osvětlit charakter růstu GaN na nativním oxidu křemíku SiO_2 . Byla použita metoda postnitridace, kdy se používá galliová efúzní cela jako zdroj gallia pro depozice. Po nanesení gallia se nadeponovaná vrstva nitriduje svazkem nízkoenergiových iontů molekulárního dusíku za tvorby GaN. Následně byla použita metoda pulzní depozice, kdy se předchozí proces opakuje s cílem zvětšit objem již nadeponovaných krystalů.

První kapitola této bakalářské práce se zabývá mechanismy růstu tenkých vrstev. Kapitola druhá je věnována nitridu gallia a metodám, kterými se běžně připravuje. Kapitola třetí je věnována metodám a přístrojům, které byly využity pro přípravu a analýzu vzorků. Čtvrtá kapitola se zabývá rozbořem přípravy vzorků pomocí fokusovaného iontového svazku a poslední, kapitola pátá, je věnována vlastním depozicím GaN a dosaženým výsledkům.

Kapitola 1

Příprava ultratenkých vrstev

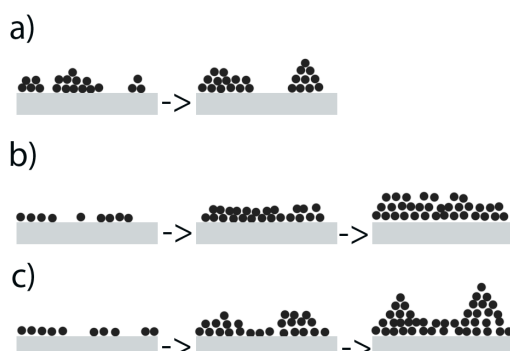
1.1 Růstové módy

Tenkou vrstvou se obecně rozumí vrstva o tloušťce menší jak 1000 nm, pokud je tloušťka menší jak cca 10 nm, hovoříme o vrstvě ultratenké. Atomy, které dopadají za přesně definovaných podmínek na substrát, podléhají mnoha dějům. Mohou po povrchu difundovat, dokud nedosáhnou energeticky výhodné polohy pro ulpění (místo s vhodným potenciálem, dojde k zachycení částice), dochází k adsorpci a atom zůstává na povrchu. Opačným procesem k adsorpci je desorpce, kdy atom povrch opustí vlivem dodané energie (např. při vysoké teplotě substrátu). Dopadající atom se může také od povrchu odrazit. Souhrn zmíněných dějů se popisuje koeficientem ulpění, který je popsán jako

$$k = \frac{N_d}{N_u}, \quad (1.1)$$

kde N_d (resp. N_u) je počet dopadajících (resp. ulpívajících) částic.

Rozlišujeme tři základní typy růstu vrstvy na substrátu. Jedná se o růst ostrůvkový (tzv. Volmerův-Weberův), růst vrstva po vrstvě (tzv. Frankův-van der Merweův) a růst vrstva a ostrůvky (tzv. Stranskiho-Karstanovův), které jsou znázorněny na Obr. 1.1.



Obr. 1.1: Základní typy růstových módů: a) ostrůvkový b) vrstva po vrstvě c) vrstva a ostrůvky.

Ostrůvkový růst nastává, když nejmenší stabilní klastr¹ na sebe začne navazovat další částice – roste do všech stran a utváří ostrůvek [1]. Tento jev nastává, právě když vazba mezi dopadajícími částicemi je silnější než vazba mezi těmito dopadajícími částicemi a povrchem.

Zcela opačný průběh má růst v módu vrstva po vrstvě. Zde je vazba mezi povrchem a dopadajícími částicemi silnější než vazba mezi nanášenými částicemi, což má za následek vytvoření pevné vazby mezi povrchem a první kontinuální monovrstvou deponovaných atomů, na které je druhá a další monovrstva vázána již slabší vazbou. Důležitým příkladem je monokrystalický epitaxní růst polovodičových vrstev [1]. Průběh růstu vrstva a ostrůvky je kombinací dvou předchozích módů. Růst začíná jako vrstva po vrstvě a po vytvoření několika monovrstev se charakter růstu změní na ostrůvkový. Tento typ růstu je typický pro růst na rozhraní typu kov–kov nebo kov–polovodič.

1.2 Epitaxní růst

Epitaxním růstem se obecně rozumí růst monokrystalické vrstvy na povrchu krystalického substrátu. Takto vzniklá vrstva obsahuje velice nízký počet poruch. Pokud se jedná o růst vrstvy na substrátu o stejném chemickém složení, jedná se o tzv. homoepitaxní růst, příkladem může být např. růst na rozhraní Si-Si. Takový typ růstu je výhodný zejména proto, že zlepšuje kvalitu (hustotu dislokací) původní vrstvy. Pokud se jedná o růst vrstvy na substrátu o rozdílném chemickém složení, hovoříme o heteroepitaxním růstu, např. růst AlAs na GaAs [1]. Tento typ růstu nachází široké uplatnění v optoelektronice, kde se využívá např. pro výrobu LED (*light – emitting diode*) diod.

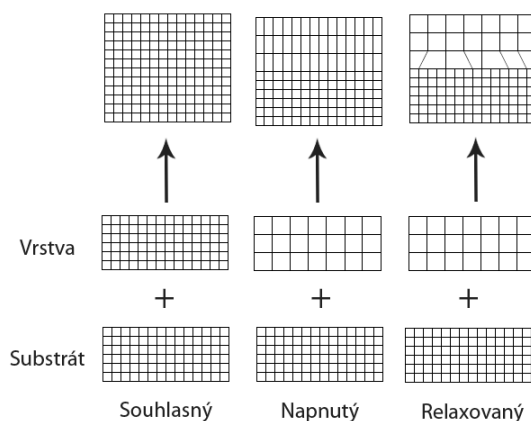
Při homoepitaxním růstu se mřížkový parametr substrátu absolutně shoduje s mřížkovým parametrem nanášené vrstvy, takže nevzniká žádné povrchové napětí. U heteroepitaxního růstu je tomu naopak, mřížkové parametry se nemohou shodovat a musí docházet k nežádoucím jevům na rozhraní (zejména tvorba dislokací).

Pokud se mřížkové parametry substrátu a vrstvy liší jen málo (desetiny procenta), výsledná struktura bude velice podobná jako u homoepitaxního růstu, avšak rozdíly chemického složení a koeficientu tepelné roztažnosti mohou mít silný vliv na výsledné fyzikální vlastnosti a homogenitu povrchu. Pokud se mřížkové parametry liší více (víc jak jednotky procent), mohou nastat následující dva případy. Buď se vytvoří povrch s vysokou hustotou dislokací, anebo se rozhraní přeuspořádá, dojde k pnutí a dislokace se nevytvoří. Při heteroepitaxním růstu se tedy rozlišují tři případy schematicky znázorněné na Obr. 1.2.

- Mřížkové parametry se shodují, nedochází k žádným povrchovým jevům – souhlasný (*matched*).
- Mřížkové parametry se neshodují, dojde ke změně těchto parametrů a k pnutí a nevznikají dislokační efekty - napnutý (*strained*).

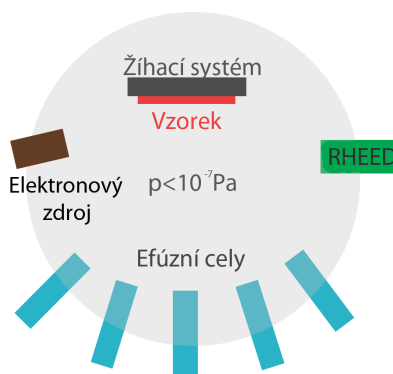
¹Energeticky výhodné seskupení atomů na povrchu, které je stabilní.

- Mřížkové parametry se neshodují, nedojde k jejich změně, vzniknou dislokační poruchy a vrstva roste bez ohledu na krystalickou strukturu substrátu – relaxovaný (*relaxed*).



Obr. 1.2: Případy heteroepitaxního růstu, převzato a upraveno z [1].

1.3 Molekulární svazková epitaxe



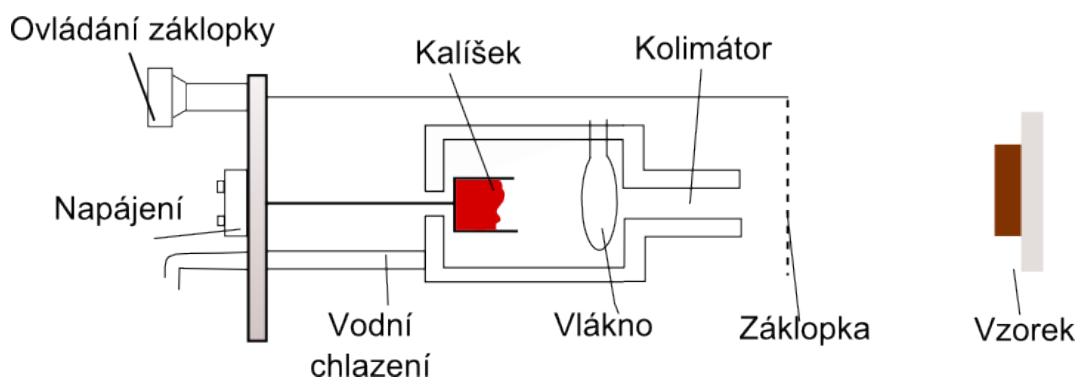
Obr. 1.3: Schéma uspořádání MBE aparatury. Vzorek je umístěn proti efúzním celám. RHEED aparatura je umístěna po stranách.

Molekulární svazková epitaxe (*molecular beam epitaxy* – MBE) je metoda, která umožňuje přípravu vysoce kvalitních, ultratenkých, epitaxních vrstev pomocí depozice z plynné fáze. MBE se používá v podmínkách ultravysokého (UHV) vakua (tlak $p < 10^{-7}$ Pa). Interakce jednoho nebo více druhů atomárních či molekulárních vypařovaných svazků s povrchem při užití MBE vede k vytvoření epitaxní vrstvy. Je možné takto vytvářet vrstvy s přesností pod jednu monovrstvu. Charakteristickým rysem této metody je nízká depoziční rychlost (např. $1 \mu\text{m/h}$ pro GaAs).

materiály [2]) a velmi dobrá kontrola tloušťky a složení výsledných vzorků. Je široce využívána pro tvorbu III-V polovodičů, což ji předurčuje pro depozici GaN. Během používání MBE se často využívá metoda RHEED (*reflection high energy electron diffraction*)², která umožňuje přímé sledování růstu ultratenké vrstvy. Na Obr. 1.3 je schematicky znázorněno uspořádání MBE aparatury.

1.3.1 Efúzní cela

Při MBE se tedy především využívá efúzních (Knudsenových) cel. Schéma efúzní cely je na Obr. 1.4. Základní částí efúzní cely je kalíšek (nebo tyčinka), který je umístěn uvnitř chladicího válce. Kalíšek je zahříván proudem dopadajících elektronů, které jsou emitovány ze žhaveného wolframového vlákna a urychlovány (potenciálem ~ 1000 V) směrem na kalíšek. Tento kalíšek je naplněn látkou, která má být vypařována (Ga, Au, Ge, ...). Poté, co daná látka dosáhne teploty, při které se začne vypařovat, částice procházejí efúzním tokem výstupním otvorem a tvoří směrovaný, ale velice rozbíhavý svazek. Tento efúzní svazek je usměrňován kolimátorem. Mimo efúzní celu, před výstupním otvorem, je umístěna záklopka (*shutter*), kterou se efektivně kontroluje množství částic dopadajících na vzorek. Protože rychlost depozice je velice malá, umožňuje toto uspořádání přesnost depozice i desetinu monovrstvy, čímž se dají snadno a relativně přesně kontrolovat výsledné vlastnosti polovodičů (vodivost, přesná tloušťka mnohovrstvých polovodičů). Často je kalíšek výrazně zahříván ($T \sim 1000$ °C), takže efúzní cela musí být nějakým způsobem chlazena, což je nejčastěji řešeno vodním chlazením.



Obr. 1.4: Schéma efúzní cely.

²Využívá se elektronového zdroje, ze kterého dopadají elektrony na vzorek, kde dochází k difrakci na krystalové mřížce. Následně difraktovaný elektron míří do RHEED detektoru (stínítko), vzniká difrakční obrazec. Charakter těchto obrazců odráží strukturu povrchu substrátu a lze sledovat depozici v čase.

Kapitola 2

Nitrid gallia a metody jeho přípravy

2.1 Nitrid gallia (GaN)

GaN se řadí mezi III-V polovodiče s přímým přechodem mezi valenčním a vodivostním pásem. Jedná se o tvrdý, stabilní materiál, který se standartně vyskytuje ve wurtzitické krystalové struktuře¹. Vyznačuje se vysokou tepelnou kapacitou a tepelnou vodivostí. Jeho základní charakteristiky jsou znázorněny v Tab. 2.1.

Skupina III-V polovodičů je nejdůležitější skupina složených polovodičů [3]. Praviděpodobně nejlépe probádaným polovodičem z této skupiny je gallium arsenid (GaAs), který je také komerčně druhým nejdůležitějším polovodičem po křemíku. Avšak pás zakázaných energií GaAs ($E = 1,42$ eV při pokojové teplotě) není dostatečně široký pro rozličné optoelektronické aplikace. Právě široký pás zakázaných energií, umožňuje GaN zařízením pracovat ve větším rozmezí teplot a při mnohem vyšších napětích. Jeho přímý přechod mezi vodivostním a valenčním pásem má za následek široké využití GaN v optoelektronice. Podobnou perspektivu mají další polovodiče ze skupiny III-Nitridů, jako např. AlN, InN, BN, nebo SiN.

V roce 1993 japonský vědec Nakamura vyvinul modrou LED diodu na bázi GaN s vysokou životností, což mělo obrovský komerční dopad a umožnilo to nástup LED displejů. GaN a InGaN polovodiče se dnes také používají v modrých laserových diodách pro čtení záznamových médií a ve fotodetektorech a obecně pro výrobu LED diod, které emitují záření s kratší vlnovou délkou (v rozsahu zeleného světla - UV záření).

2.1.1 Substráty pro růst GaN

Velkým problémem při výrobě GaN vrstev je vysoká hustota strukturních defektů, většinou dislokací, které vznikají díky tomu, že se mřížkové charakteristiky substrátu a GaN vrstvy neshodují. Proto je velice těžké dosáhnout kvalitního heteroepitaxního růstu (homoepitaxní růst se nevyužívá, protože substráty jsou drahé a je velice obtížné vytvořit makroskopický GaN substrát).

¹hcp krystalové uspořádání pro dvoučásticové báze, pojmenováno po minerálu wurtzit

Šířka pásu zakázaných energií	$E(300\text{ K}) = 3,39\text{ eV}$ $E(1,6\text{ K}) = 3,50\text{ eV}$
Mřížková konstanta ($T = 300\text{ K}$)	$a = 3,189\text{ Å}$ $c = 5,185\text{ Å}$
Koeficient teplotní roztažnosti ($T = 300\text{ K}$)	$\Delta a/a = 5,95 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ $\Delta c/c = 3,17 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$
Objemová koncentrace atomů Ga	$N_{Ga} = 4,28 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$
Povrchová koncentrace atomů Ga	$N_{Ga} = 1,1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-2}$
Tloušťka monovrstvy	$2,95\text{ Å}$ (podél osy c)
Teplotní vodivost	$\kappa = 1,3\text{ Wcm}^{-1}\text{K}$
Index lomu	$n(1,00\text{ eV}) = 2,33$ $n(3,38\text{ eV}) = 2,67$
Hustota ($T = 298\text{ K}$)	$6,81\text{ gcm}^{-3}$
Teplota tání	1973 K

Tab. 2.1: Charakteristiky GaN ve wurtzitickém uspořádání.

Nejoblíbenějším současným substrátem pro růst GaN je široce dostupný safír Al_2O_3 , který se neshoduje s mřížkovou konstantou GaN o 14 % (rozměr a) s koeficientem tepelné roztažnosti o 34 %. Dalším používaným substrátem je šesterečný karbid křemíku (SiC-6H), kde je rozdíl v mřížkové konstantě 3,4 % a v koeficientu tepelné roztažnosti 25 % [4]. Růst GaN vrstvy na Si substrátu by byl ideální díky široké dostupnosti a skvěle zvládnuté výrobě monokrystalů Si, avšak tyto vrstvy se stále vyznačují vysokou hustotou dislokací, hlavně díky velké neshodě v koeficientu tepelné roztažnosti (55 %). Tento problém se dá elegantně řešit nanášením tzv. mezivrstev (*buffer layers*), které mají vhodnější mřížkové parametry a výrazně snižují počet následných dislokací ve vrstvách GaN. Jedná se zejména o mezivrstvy AlN, SiO_2 nebo Si_3N_4 [5]. V poslední době se jako vhodný substrát pro GaN vrstvy osvědčilo germanium [6]. Charakteristiky těchto významných substrátů jsou uvedeny v Tab. 2.2.

Substrát ($T = 300\text{ K}$)	GaN	Si(111)	Al_2O_3	SiC-6H	Ge(111)
Mřížková konstanta (Å)	3,19	3,84	2,75	3,08	4
Koeficient teplotní roztažnosti (10^{-6} K^{-1})	5,95	2,6	7,5	4,2	5,9

Tab. 2.2: Mřížková konstanta a koeficient tepelné roztažnosti pro substráty používané pro depozici GaN.

Hustota dislokací ve vrstvách GaN při heteroepitaxním růstu je typicky v rozmezí $10^9 - 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ [7], což je ve srovnání s homoepitaxním růstem GaAs (hustota dislokací zhruba $10^2 - 10^4\text{ cm}^{-2}$) nebo s homoepitaxním růstem Si-Si (téměř nulová hustota dislokací) obrovské číslo, které značně omezuje možné využití GaN vrstev v různých aplikacích. Současná věda proto vyvíjí značné úsilí tuto hodnotu snížit.

2.2 Metody přípravy GaN vrstev

V současné době je nejpoužívanější metodou pro tvorbu GaN vrstev metoda MOVPE (*metal organic vapour phase epitaxy*), známá také jako MOCVD (*metal organic chemical vapour deposition*) [3]. MOVPE je chemická metoda, která využívá epitaxní růst z plynné fáze. Využívá se nosných plynů, tzv. prekursorů (jedná se o plyny nesoucí zdrojové sloučeniny, ze kterých se získá výsledný produkt).

Pro depozici GaN vrstev metodou MOVPE se nejběžněji užívá čpavku NH_3 jako dusíkového prekursoru a trimethylgallia ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) nebo triethylgallia ($\text{Ga}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) jako zdroje gallia. Metoda je zpravidla realizována za vysokého parciálního tlaku NH_3 (10^{-1} Pa) a vysokých teplot substrátu ($\sim 1000^\circ\text{C}$) [6]. Navíc musí být konstrukce depoziční komory uzpůsobená tak, aby nevznikaly nežádoucí reakce mezi čpavkem a galliovými alkyly. Díky obecně neshodným mřížkovým parametrům vrstvy a substrátu (popsáno výše) je přímé nanesení kvalitní epitaxní vrstvy GaN prakticky nemožné, proto se musí na substrát nejprve nanést mezivrstva (*buffer layer*), aby se dosáhlo hustoty dislokací menší jak 10^8 cm^{-2} . Uplatňuje se tedy dvoukrokový postup, kdy se nejprve za nižší teploty ($450 - 600^\circ\text{C}$) nanese mezivrstva (AlN nebo GaN) a následně se při vysoké teplotě ($1050 - 1100^\circ\text{C}$) nanese hlavní, epitaxní vrstva.

Další významnou metodou přípravy GaN vrstev je ELO (*epitaxial layer overgrowth*), díky které bylo možné v roce 1997 vytvořit laserovou diodu s životností až 10000 h. Umožňuje připravit GaN vrstvy s hustotou dislokací pod 10^7 cm^{-2} [6], což bylo pro tak vysokou životnost diody klíčové. Příprava vrstvy probíhá v několika krocích. Nejprve se vytvoří tlustá (několik μm) vrstva GaN, např. na 6H-SiC, a následně se nanese chemickou metodou (např. CVD – *chemical vapour deposition*) dielektrická tenká vrstva (SiO_2 nebo SiN). Do této dielektrické vrstvy se poté litograficky (chemicky, elektronová litografie nebo metoda FIB [8]) vyleptají pásové struktury. Znovu se nanáší GaN vrstva, která roste ve vyleptaných obrazcích a když naroste do výšky dielektrické vrstvy, začne se vytvářet kontinuální epitaxní vrstva s nízkou hustotou dislokací [9].

2.3 Příprava GaN metodou MBE

Metoda MBE není tak široce využívána k tvorbě vrstev GaN jako metoda MOVPE. Přesto studium růstu GaN vrstev připravovaných pomocí metody MBE přináší nové poznatky o procesech během růstu a obecných vlastnostech těchto vrstev. Depozice GaN a jiných III-V nitridů vyžadovaly vyvinutí vhodného zdroje dusíku. Aby došlo k vytvoření vazby Ga-N, je potřeba disociovat molekuly plynného dusíku (disociační energie $E = 9,76\text{ eV}$). V současnosti se používají tři způsoby pro nitridaci Ga vrstvy, která je napařována pomocí MBE.

Jako zdroj dusíku se užívá čpavek (NH_3), který se na povrchu substrátu pyrolýzou rozloží. Dusík vytvoří vazbu s napařovaným galliem, což je podobný proces jako u metody MOVPE, ale zde se běžně užívá mnohem nižší teploty ($700 - 900^\circ\text{C}$).

Rychlost růstu GaN vrstvy a stejně tak její kvalita rostou spolu s teplotou substrátu, což naznačuje, že rychlost růstu vrstvy nezávisí na proudu dopadajícího gallia (a tedy počtem Ga atomů na povrchu), ale závisí na koncentraci rozpadlých molekul čpavku, která se s zvyšuje spolu s teplotou substrátu [10].

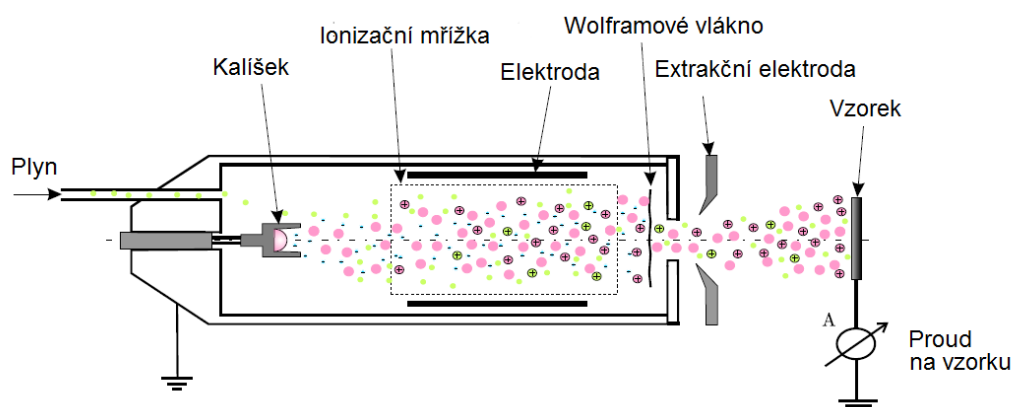
Další možností je využití plazmatického výboje, který disociuje vazbu molekulárního dusíku (N_2), čímž se vytvoří ionty, které tvoří vazby s galliem. Buď se jedná o mikrovlnný (frekvence 2,45 GHz), nebo vysokofrekvenční (*radio frequency* – RF 13,56 MHz) plazmatický výboj. Takto realizovaný růst má růstovou rychlost až $1\ \mu\text{m/h}$ a vede k vytvoření kvalitní vrstvy [10].

Třetím způsobem je použití nízkoenergieového svazku iontů dusíku. Tímto způsobem byly vytvářeny GaN vrstvy v následujícím textu.

2.3.1 Iontově-atomární zdroj pro depozici vrstev GaN

Charakteristickým rysem iontově-atomárního zdroje, který byl na Ústavu fyzikálního inženýrství navržen a sestaven Ing. Jindřichem Machem, Ph.D., je schopnost tvorby a emise iontově-atomárního svazku, který je tvořen atomy gallia a ionty molekulárního dusíku. Tento zdroj je tedy primárně určen k depozici ultratenkých vrstev GaN. V rámci této bakalářské práce byl však využíván ve většině případů jako zdroj dusíkových iontů pro postnitridaci galliových vrstev.

Základním prvkem tohoto iontově-atomárního zdroje (znázorněn na Obr. 2.1) je kovový kalíšek s PBN vložkou², ve kterém je umístěno gallium. Tento kalíšek je ohříván dopadajícími elektrony, které jsou emitovány ze žhaveného wolframového vlákna [11][12]. Toto uspořádání tedy připomíná klasickou Knudsenovu celu.



Obr. 2.1: Schéma iontově-atomárního zdroje, převzato a upraveno z [11].

²neporézní, izolační, inertní keramický materiál s vysokou tepelnou vodivostí a odolností proti teplotním změnám

Wolframové vlákno je žhaveno elektrickým proudem ($5\text{ A} < I_v < 6\text{ A}$) a termoemisí jsou z něj emitovány elektrony o termální energii ($0,1 - 1\text{ eV}$). Elektrony jsou urychleny na mřížku (potenciál např. 100 V) a poté vstupují do ionizačního prostoru. Všechny elektrony se pohybují v tomto prostoru rovnoměrně přímočaře. Následně jsou urychleny vhodným potenciálem ($\sim 1000\text{ V}$) směrem na kalíšek, kde mohou ohřívat gallium, které se vypařuje. Toto uspořádání umožňuje iontově-atomárnímu zdroji pracovat v různých módech.

Pokud je na kalíšku nastaven vysoký potenciál (používá se 2000 V), dopadající elektrony mají dostatek energie na ohřívání kalíšku a vypařuje se gallium. Atomy Ga, které mohou být následně ionizovány v ionizačním prostoru, jsou odstíněny vhodným potenciálem na extrakční elektrodě, takže zdroj funguje jako efúzní cela. Protože je zdroj navržen jako elektronově srážkový iontový zdroj, napuštěním plynu (v tomto případě N_2) je možné získat svazek kladných iontů, které vznikají v ionizačním prostoru nepružnými srážkami s elektrony. Takto mohou vznikat různé druhy iontů (N_2^+ , N_2^{2+} nebo N^+). Energie těchto iontů je závislá na napětí mezi mřížkou a vzorkem, a je možné získat svazek o energii iontů $20 - 300\text{ eV}$ [13]. Tyto ionty ve svazku následně proudí směrem na vzorek pomocí vhodného napětí na extrakční elektrodě. Zdroj takto může fungovat jako běžně užívaný elektronově-srážkový iontový zdroj. Tyto dvě základní uspořádání je možné kombinovat a získat tak svazek iontově-atomární, což je metoda přípravy vzorků nazývaná IBAD (*ion beam assisted deposition*).

2.3.2 Metoda IBAD při přípravě GaN vrstev

Metoda IBAD (*ion beam assisted deposition*) je kombinací dvou rozdílných fyzikálních procesů. Jedná se o použití metody PVD³ (nejčastěji MBE) a současné vystavení povrchu nízkoenergiovým iontům. Toto vystavení povrchu iontům zlepšuje schopnost povrchu zachycovat atomy a zvyšuje se hustota nukleačních míst [14]. Pokud vrstva při napařování roste ostrůvkově, iontový svazek tyto ostrůvky narušuje, takže místo několika velkých ostrůvků se na povrchu objevují ostrůvky menší, což může zlepšit kvalitu nanášené vrstvy. Většinou se používá iontů inertních plynů, protože chemické reakce na povrchu substrátu jsou obecně nežádoucí.

Námi připravené vrstvy GaN ovšem chemickou reakci na povrchu substrátu vyžadují. Ionty molekulárního dusíku N_2^+ , které jsou při depozicích nejvíce zastoupeny, jsou vystřelovány na vzorek, kde disociují a tvoří vazbu s galliem, takže schopnost iontového svazku soustavně porušovat povrch a zlepšovat kvalitu vrstvy je pouze podružná. I přesto se tato metoda označuje jako IBAD.

Klíčovou metodou přípravy GaN pro tuto bakalářskou práci je ale velice málo užívaná metoda tzv. pulzní depozice, kterou byly v principu připravovány všechny vzorky. Nejprve se efúzní celou (buď přímo z iontově-atomárního zdroje, nebo z jiné, oddělené efúzní cely) nanese vrstva gallia, které roste ostrůvkově, za teploty substrátu ($200 - 600\text{ }^\circ\text{C}$). Nanesená galliová vrstva je následně vystavena molekulárním dusíkovým iontům (opět při teplotě $200 - 600\text{ }^\circ\text{C}$). Při dopadu iontu na povrch substrátu mohou ionty molekulárního dusíku disociovat a vytvořit vazbu s galliem.

³Skupina depozičních metod, které nejsou založeny na chemické vazbě mezi substrátem a nanášeným materiálem. Pro ulpívání částic na povrchu využívají van der Waalových interakcí.

Takto se může vrstva nitridovat do hloubky několika nm. Tento proces se nazývá postnitridace. Velkou výhodou této metody je možnost připravit GaN za nízké teploty (pod 600 °C). Několikanásobné opakování depozice gallia a následné postnitridace se označuje jako metoda tzv. pulzní depozice, která je diskutována v této bakalářské práci.

Využití postnitridace pro přípravu GaN je metodou velice zřídka používanou. I zde je ale dosaženo úspěchů, zejména skupina kolem Sidorenka [15][16], které se podařilo vytvořit kvalitní vrstvy GaN na safíru právě využitím molekulární svazkové epitaxe a postnitridace. Metoda pulzní depozice GaN, kdy se celý proces depozice gallia a postnitridace opakuje, je unikátní.

Kapitola 3

Metody přípravy a analýzy vzorku

3.1 Fokusovaný iontový svazek (FIB)

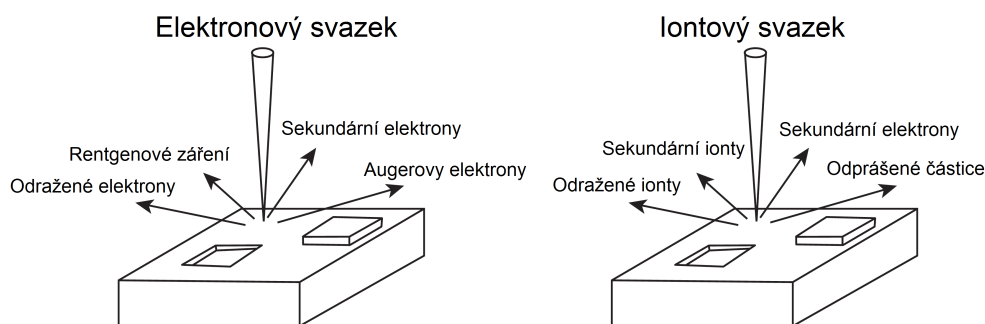
Metoda FIB (*focused ion beam*) je dnes velice populární technikou, která se často využívá při výrobě polovodičů a je obvyklá v mnoha výzkumných laboratořích, kde se široce využívá pro přípravu a analýzu vzorků. Historie této metody ale sahá mnohem dál, a dnešní velice efektivně fungující FIB systémy jsou výsledkem dílčích úspěchů v mnoha rozličných oblastech.

Roku 1961 studoval Krohn kapalně gallium a cín a zjistil, že při „nabití“ produkuje ionty, což vedlo k úspěšnému vývoji zdroje LMIS (*liquid metal ion source*) [17]. V roce 1979 Seliger použil LMIS zdroj iontů Ga^+ pro výrobu $0,1\text{ }\mu\text{m}$ širokých čar na 40 nm tlusté vrstvě zlata naneseném na křemíkovém substrátu. Jednalo se o první úspěch metody FIB pro cílené obrábění malých struktur. V 80. letech tak mohlo dojít k rychlému vývoji a komercializaci této metody.

Metoda FIB tedy využívá iontového zdroje, který vysílá svazek iontů (nejběžněji Ga^+). Tento svazek je soustavou elektromagnetických čoček a filtrů fokusován a následně dopadá na vzorek, kde interaguje s nějakým substrátem. Princip je tedy velice podobný principu elektronového mikroskopu. Při dopadu svazku nabitých částic na vzorek lze pozorovat mnoho efektů. Dopadající částice zvyšují teplotu oblasti (i když obecně nevýrazně) a mění lokální hustotu náboje, což má za následek dočasnou nerovnováhu náboje na povrchu. Předání jejich kinetické energie povrchu způsobí vyražení sekundárních elektronů, které mohou být použity k zobrazení topografie substrátu a také produkují charakteristické rentgenovské záření, které zase může být použito pro účely spektroskopické analýzy. Některé dopadající částice se od povrchu odrazí a jiné prochází povrchem.

Při použití iontového svazku nemohou ionty snadno procházet povrchem, protože jsou moc velké. Mohou tedy být implantovány do povrchu jen do velice omezené hloubky (na rozdíl od elektronů). Při dopadu iontu na substrát jsou povrchové atomy odprašeny, což je stěžejním efektem pro metodu FIB. Efekty vznikající působením elektronového a iontového svazku jsou znázorněny na Obr. 3.1.

Systém FIB má čtyři základní funkce. Jedná se o obrábění, depozici, implantaci a zobrazování. Obrábění je základní funkcí FIB systémů. Jedná se o proces, který umožňuje přesnou tvorbu obrazců, jež jsou „ryty“ do povrchu právě díky schopnosti poměrně velkých iontů odprašovat atomy z povrchu. Výkonné FIB systémy



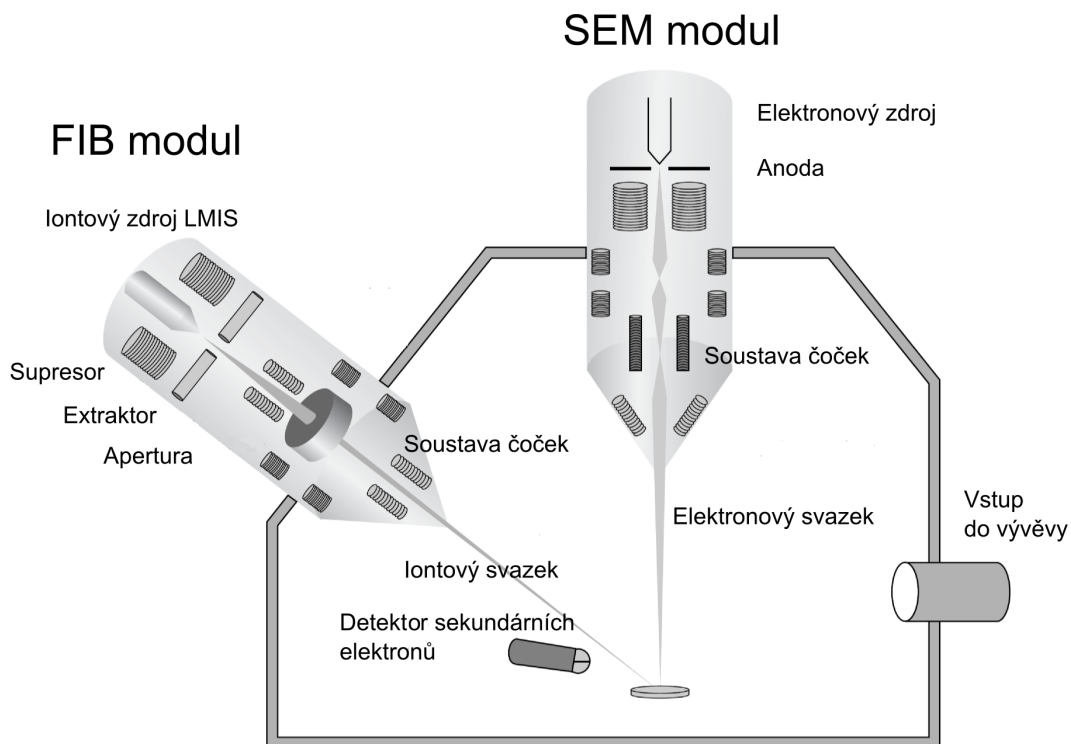
Obr. 3.1: Srovnání efektů po dopadnutí elektronového a iontového svazku, převzato a upraveno z [18].

jsou schopny vytvářet takové struktury s rozlišením menším jak 10 nm. Pro depozici se do FIB systému jednoduše přidá zařízení, které emituje určitý plyn (prekurzor) na vzorek současně s dopadajícími ionty. Ionty vyrazí z povrchu sekundární elektrony, které rozloží přiváděný plyn, který následně reaguje s povrchem a tvoří tenkou vrstvu. Iontová implantace je metoda pro přímé, kontrolované přidávání příměsí do substrátů, která dosahuje výsledků, jichž by bylo nemožné dosáhnout např. difúzí [18]. Oproti jiným implantačním metodám má výhodu přímého nerozbíhavého svazku.

Zobrazování pomocí iontového svazku je možné s vysokým rozlišením (< 5 nm), které ale nedosahuje kvalit nejlepších SEM mikroskopů (1 nm). Při zobrazování, které je nejběžněji řešeno pomocí detektoru vyražených sekundárních elektronů, dochází k rozsáhlému poškození povrchu, což je nežádoucí z hlediska přesného vytváření nanostruktur. Proto je většina FIB systémů vybavena i SEM mikroskopem. Je tedy možné účelně tvořit nanostruktury a pozorovat je bez většího poškození vzorku. Schéma takového FIB-SEM systému je na Obr. 3.2.

3.1.1 Iontový zdroj LMIS

V tomto iontovém zdroji je vhodný „tekutý kov“ (většinou Ga) zahříván na teplotu blízkou teplotě napařování. Následně tento tekutý kov steče na wolframový, tepelně odolný hrot se špičkou o poloměru 2–5 μm . Atomy Ga se tedy nachází až na úplném konci hrotu. Vedle hrotu je umístěna kruhová elektroda, soustředná s hrotem, která se nazývá extraktor. Potenciálový rozdíl mezi hrotem a aperturou vytváří elektrické pole o intenzitě řádově 10^{10} V/m. Takto silné elektrostatické pole „vytváří“ tekutý kov do podoby ostrého tzv. Taylorova kužele, jehož špička má průměr zhruba 5 nm. Působením elektrostatického pole se z kužele uvolňují atomy Ga, které se ionizují na konci Taylorova kužele [18]. Obvykle se využívá nízkého emisního proudu (1–3 μA), aby se dosáhlo stabilního iontového svazku. Gallium se tedy používá ve FIB systémech z mnoha důvodů. Teplota tání Ga je 30 °C, takže není potřeba výrazného zahřátí pro jeho roztavení a Ga následně zůstává kapalně po dlouhou dobu. Nižší



Obr. 3.2: Schéma uspořádání systému FIB-SEM, převzato a upraveno z [18].

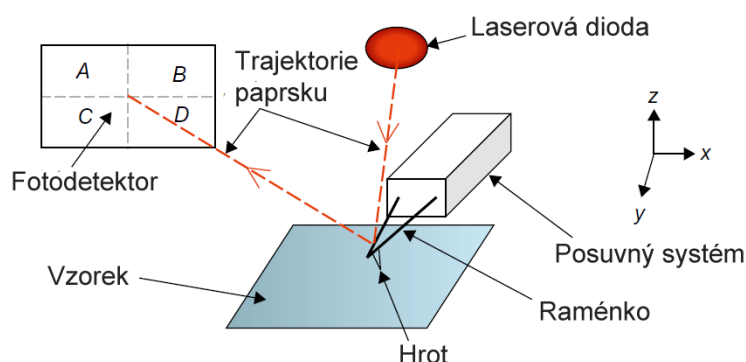
teplota také minimalizuje difúzi Ga do wolframového hrotu. Atomy Ga jsou poměrně těžké (69,7 amu), takže dokáží odprašovat z povrchu i těžší prvky, ale nejsou zase tak těžké, aby povrch vzorku okamžitě zničily. Jejich velká stabilita na teplotě tání poskytuje zdroj iontů s vysokou životností. Navíc je Ga snadno rozlišitelné od ostatních prvků, takže jeho implantace ve většině případů nezabraňuje analýze vzorku (v tomto ohledu jsou ještě lepší ionty Xe).

3.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

AFM (*atomic force microscopy*) mikroskopy se řadí mezi skupinu mikroskopů SPM (*scanning probe microscopy*), které využívají velice ostrého hrotu. Tímto hrotem rastrují přes povrch studovaného substrátu. Podobný hrot využívá i STM (*scanning tunnelling microscope*) mikroskop nebo SNOM (*scanning near field optical microscope*) mikroskop. Použitím hrotu mohou tyto techniky dosahovat i atomárního rozlišení (v závislosti na použité technice zobrazování a kvalitě hrotu).

Klíčovým prvkem AFM mikroskopu je tedy ostrý hrot umístěný na konci pružného raménka (*cantilever*). Nejběžněji je tento hrot vyroben z nitridu křemíku (Si_3N_4) nebo z křemíku (Si) [19] a jeho tvar je obvykle pyramidový nebo kuželový. Často je druhá strana raménka pokryta tenkou vrstvou kovu s vysokou odrazivostí (většinou hliník nebo zlato).

Hrot je při měření přiveden do blízkého okolí povrchu pomocí soustavy piezoelektrických krystalů, které posouvají buď raménkem, anebo vzorkem (v závislosti na uspořádání AFM soustavy). Na lesklou horní stranu raménka je zaměřen paprsek laserového světla, který je odražen do citlivého fotodetektoru. Pokud se raménko ze své rovnovážné polohy vychýlí, fotodetektor zaznamená tuto výchylku, protože se vychýlí i svazek laserového světla. Hrot rastruje po studovaném povrchu a z fotodetektoru je získáván signál, který popisuje trojrozměrnou morfologii povrchu. Na Obr. 3.3 je znázorněno nejčastější uspořádání AFM mikroskopu.



Obr. 3.3: Uspořádání mikroskopu atomárních sil, převzato a upraveno z [19].

AFM mikroskop může měřit v několika základních módech. Klasickým je kontaktní mód. Hrot je stále v přímém kontaktu s povrchem, ke kterému je přitlačován určitou silou. Nevýhodou je, že takto rastrováný hrot může poškozovat povrch vzorku a sám se obaluje nečistotami, které následně snižují rozlišení. V bezkontaktním modu se využívá rozkmitání raménka na frekvenci blízkou jeho vlastní frekvenci. Pokud se takto rozkmitaný hrot přiblíží ke vzorku, začnou se uplatňovat van der Waalsovy interakce, což se projevuje jako detekovatelný posun frekvence těchto oscilací.

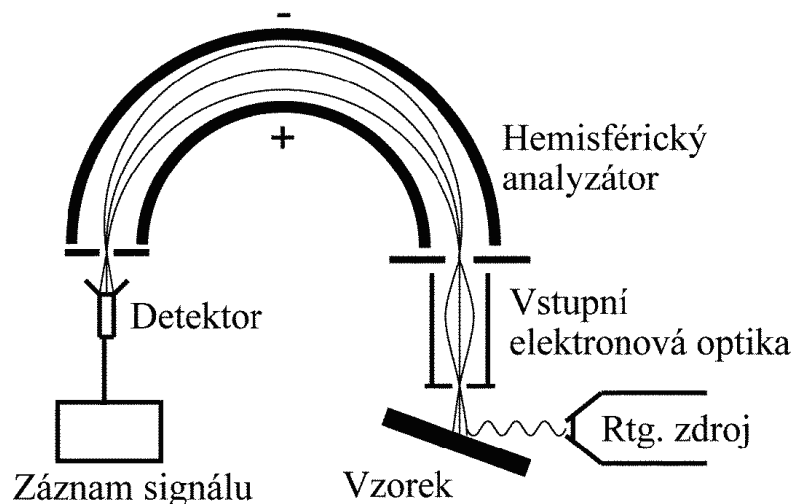
Výhodou AFM mikroskopů je oproti jiným technikám, v této oblasti hlavně mikroskopy SEM, schopnost provádět měření na vzduchu nebo i v kapalině, což umožňuje zkoumání biologických vzorků. V principu je možné dosáhnout až atomového

rozlišení (v UHV podmínkách v bezkontaktním módu). Mírnou nevýhodou je pak velikost skenovaného pole, které je maximálně cca $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ a dokáže efektivně zobrazit zrna s výškou maximálně 10–20 μm .

3.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie – XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) je kvantitativní spektroskopická metoda, která je schopná měřit zastoupení chemických prvků na povrchu vzorku, v jakém chemickém stavu se tyto prvky nacházejí a také jejich množství vůči ostatním prvkům na povrchu vzorku. Může také měřit tloušťku tenké vrstvy na povrchu a uniformitu vrstvy [20]. To vše jako metoda nedestruktivní.

Metoda XPS využívá pro měření složení povrchu substrátu zdroje měkkého rentgenového záření, nejběžněji Al $K\alpha$ nebo Mg $K\alpha$. V typické XPS sestavě je dále analyzátor energie elektronů. Celý systém musí být umístěn v UHV komoře, schéma uspořádání je na Obr. 3.4.



Obr. 3.4: Uspořádání soustavy XPS, převzato z [21].

Základem této metody je fotoelektrický jev. Vzorek, umístěný v UHV komoře, je vystaven rentgenovému záření. Toto záření (o energii $E = h\nu$) proniká několik μm do vzorku a emituje z vnitřních slupek atomů fotoelektrony. Fotoelektrony po vyražení podléhají pružným i nepružným srážkám. Informaci metoda získává jen z hloubky několika nm, protože elektrony z větší hloubky se nedostanou na povrch.

Energie vyražených elektronů, které opustí vzorek, je následně analyzována elektronovým spektrometrem a data jsou vynesena jako závislost intenzity na energii dopadajících elektronů [20]. Analyzátor měří tedy kinetickou energii (E_k), která ale není klíčovým údajem, charakterizujícím vyražený elektron. Proto se spíše využívá zobrazení proti vazebné energii (E_b). Vazebná energie souvisí s dopadajícím rentgenovým zářením a výstupní práci analyzátoru (W) takto

$$E_k = h\nu - E_b - W \quad (3.1)$$

Výstupem je tedy závislost intenzity dopadajících elektronů na vazebné energii elektronu v daném atomu. Fotoelektrony, které jsou vyraženy z různých vnitřních hladin atomu, vytvářejí rozdílné píky, které jsou charakteristické pro daný prvek. Pokud je daný atom vázán chemickou vazbou k jinému atomu, projeví se tato vazba charakteristickým posunutím příslušného píku. Spektrum obsahuje také informaci o relativním množství prvku na povrchu.

Rentgenové záření je zpravidla generováno bombardováním anody elektrony s vysokou energií (v řádu keV). Elektrony jsou obvykle emitovány ze zahřátého wolframového vlákna. Anoda je ve většině případů hliníková (energie Al $K\alpha$ 1486,6 eV) nebo hořčíková (energie Mg $K\alpha$ 1253,6 eV), může být také použito stříbro, zirkonium, yttrium nebo titan [22]. Efektivita emise rentgenového záření je prudce závislá na energii dopadajících elektronů (např. pro hliníkovou anodu se proud fotonů zvýší pětkrát, když se energie dopadajících elektronů zvýší ze 4 keV na 10 keV).

3.4 Fotoluminiscenční spektroskopie

Luminiscence je spontánní emise světla, vznikající samovolným přechodem elektronů z excitovaných elektronových stavů v atomu na nižší energiové hladiny [23]. Emise samotná je tedy předcházena excitací elektronů na vyšší energiové hladiny, což může být dosaženo mnoha způsoby. Jedná-li se o excitaci způsobenou elektrickým polem, mluvíme o elektroluminiscenci, pokud je excitace vyvolána chemickou reakcí, jedná se o chemiluminiscenci. Pokud je ale excitace vyvolána absorpcí světla, hovoříme o fotoluminiscenci [23].

Fotoluminiscenční spektroskopie je metoda, která měří spektrum vlnových délek, na kterých daný materiál vyzařuje. Pro vybuzení fotoluminiscence se používá obvykle laseru. Při následujícím měření byl použit UV laser (HeCd) s vlnovou délkou $\lambda = 325$ nm. Platí, že světlo vyvolané přechodem excitovaných elektronů na nižší stavy má vlnovou délku λ delší než je vlnová délka světla přicházející z budícího zdroje. Emitované světlo je analyzováno např. CCD čipem. Výstupem je závislost intenzity získaného fotoluminiscenčního záření na vlnové délce tohoto záření.

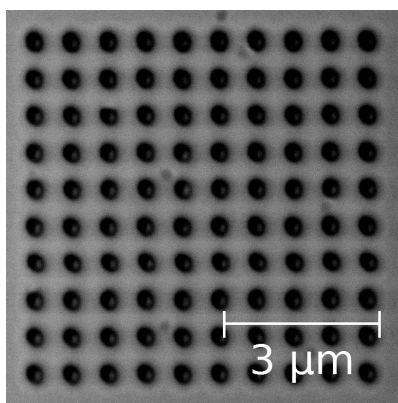
Fotoluminiscenční spektroskopie je metoda široce využívaná pro charakterizaci polovodičových materiálů. Typický zakázaný pás většiny polovodičů má šířku v řádu jednotek eV (konkrétně pro GaN je $E_g = 3,4$ eV při pokojové teplotě). Tyto hodnoty jsou tedy běžně používanými lasery vybuditelné a jsme schopni přímo měřit velikost zakázaného pásu polovodičových materiálů. Získané spektrum je závislé na kvalitě (nízké hustotě dislokací, homogenitě) daného materiálu.

Kapitola 4

Příprava substrátů pomocí fokusovaného iontového svazku

Pro selektivní růst GaN byly připraveny vhodné substráty pomocí systému kombinujícího SEM mikroskop a zařízení FIB ve společné vakuové komoře. Jednalo se o zařízení s typovým označením LYRA3 XM od firmy TESCAN. LMIS zdroj ve FIB části tohoto systému umožňuje získat svazek iontů Ga^+ se schopností zobrazovat s rozlišením 5 nm.

Tímto zdrojem byl modifikován křemíkový vzorek $10 \times 16 \text{ mm}^2$ s rezistivitou $0,030 - 0,050 \Omega\text{cm}$, dopovaný fosforem a s nativní vrstvou oxidu křemíku (SiO_2), na kterém byly vytvořeny struktury různých hloubek a průměrů pro selektivní růst a analýzu GaN krystalů.



Obr. 4.1: SEM měření matice 10×10 děr, která byla vytvořena fokusovaným iontovým svazkem.

Vytvořené struktury byly čtvercové matice tvořené souborem děr (10×10 děr), ukázka jedné z matic na Obr. 4.1. Podobných matic bylo na každém vzorku vytvořeno 120. Byly vytvořeny 4 systémy matic, každý systém čítal 30 matic.

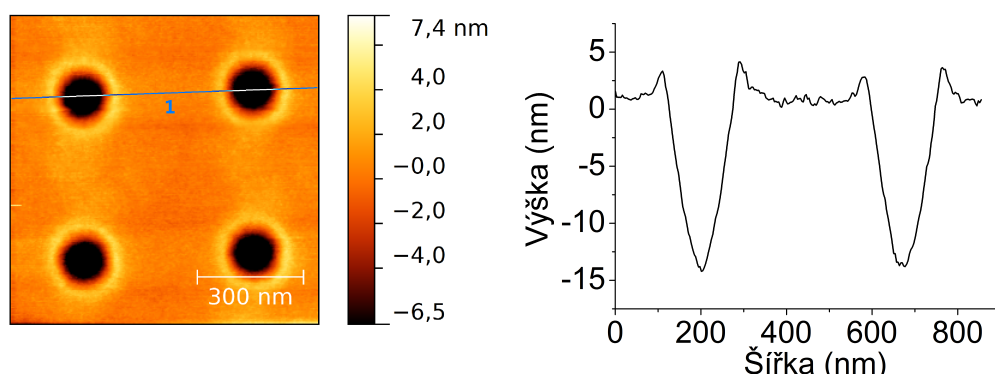
V daném systému se matice od sebe navzájem lišily hloubkou a průměrem svých děr. Schéma požadovaných definovaných děr na Obr. 4.2. Tyto hodnoty byly stejné ve všech systémech. Systémy se od sebe lišily roztečí děr v maticích. Jeden typ matice se tedy na vzorku vyskytoval čtyřikrát, pokaždé však s jinou roztečí děr.

		Hloubka (nm)							Hloubka (nm)					
Průměr (nm)	bod	2	5	10	15	20	Průměr (nm)	bod	5	6	8	10	13	15
	80	2	5	10	15	20		80	5	6	8	10	13	15
	120	2	5	10	15	20		120	4	5	7	8	10	15
	140	2	5	10	15	20		140	3	5	6	7	8	15
	180	2	5	10	15	20		180	2	4	5	6	7	15
	220	2	5	10	15	20								

Obr. 4.2: Systém vytvořených matic s definovanými hodnotami hloubky a šířky. Byly vyrobeny dva typy těchto systémů.

Navíc byla na každém substrátu vytvořena metodou FIB orientační značka a byl vyryt kříž pro snazší orientaci na vzorku při následné analýze.

Takto připravené vzorky byly podrobeny analýze využitím mikroskopu atomárních sil pro přesné určení parametrů děr. Tímto způsobem bylo ověřeno, že hodnota roztečí děr je dostatečně přesná (± 1 nm) vzhledem k hodnotám nastaveným v ovládacím systému FIB. Avšak hodnota hloubky a šířky děr se v mnoha případech významně lišila od nastavených hodnot.



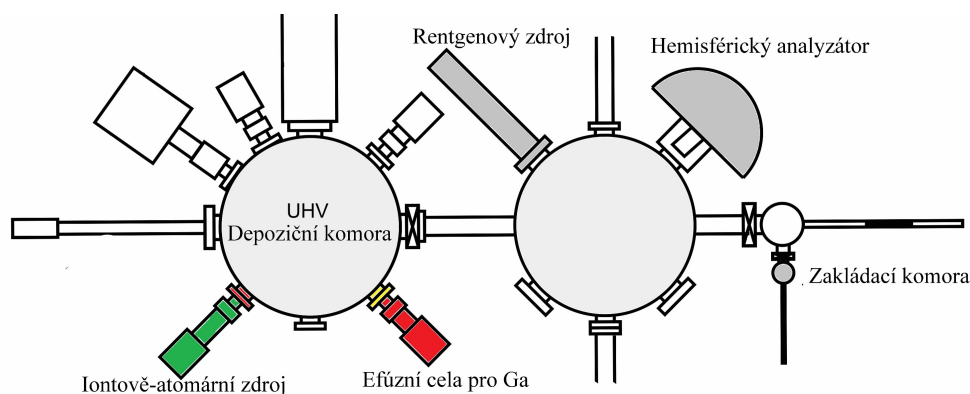
Obr. 4.3: AFM měření morfologie povrchu leptaného metodou FIB zobrazující vytvořené díry. Na obrázku je zřetelně vidět kuželovitý tvar děr a vyvýšeniny, které se na okrajích vytvořily.

Vytvořené díry neměly ploché dno, téměř ve všech případech se díra vytvořila ve tvaru kuželu (viz Obr. 4.3). Další významnou vadou bylo vytvoření vyvýšenin okolo obvodu díry. Důvodem je, že v působícím iontovém svazku je hustota iontů rozdělena Gaussovou křivkou. Na okrajích svazku je tedy hustota iontů výrazně menší. Je tak malá, že nestačí na odprašování atomů z povrchu. V těchto místech převládá proces amorfizace povrchu nad odprašováním atomů, a to se projeví jako vzedmutí okrajů vytvořených děr. Menší vliv má také redepozice atomů, která do vyvýšenin přidává další materiál [18]. Takové vzedmutí bylo pozorováno v rozmezí výšek 1–3 nm. Kuželový tvar díry je zase způsoben redepozicí materiálu, který měl být odprašen ze dna díry [18].

Kapitola 5

Depozice nitridu gallia na SiO_2

V laboratořích Ústavu fyzikálního inženýrství se pro depozice vrstev GaN využívá UHV depoziční komora. Tato komora je pro tento účel vybavena iontově-atomárním zdrojem, samostatným dusíkovým iontovým zdrojem a galliovou efúzní celou. Základní tlak v této komoře je $p = 5 \times 10^{-8}$ Pa. Všechny depozice vrstev nitridu gallia uvedené v této práci byly prováděny v této aparatuře.



Obr. 5.1: Schéma UHV aparatury v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství. Znárodněna UHV depoziční komora a UHV komora pro měření XPS.

Komora je propojena s další UHV komorou, kde je umístěno zařízení pro rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii. Základní tlak v této komoře je v řádu $p = 10^{-8}$ Pa. Schéma uspořádání části UHV komplexu je na Obr. 5.1.

Depozice GaN vrstev, které byly v depoziční UHV komoře prováděny, měly osvětlit charakter růstu ultratenkých vrstev a GaN krystalů v závislosti na různých fyzikálních podmínkách, zejména na teplotě substrátu při depozici. Nanesená ultratenká vrstva GaN měla růst selektivně a formovat se na námi vytvořených nukleačních centrech, které byly vytvořeny fokusovaným iontovým svazkem. Proto byla vytvořena série depozic vrstev GaN na substrátech modifikovaných metodou FIB.

5.1 Růst GaN vrstev na SiO₂

Jako substrát pro depozice vrstev GaN byl použit křemíkový vzorek Si(111) s rezistivitou 0,030–0,050 Ωcm dopovaný fosforem a s nativní vrstvou oxidu křemíku SiO₂. Tento substrát byl vložen do UHV komory a žíhán při teplotě $T < 500$ °C. To je dostatečně vysoká teplota pro odstranění základních nečistot (voda, CO, CO₂), ale stále ne tak vysoká, aby odstranila 1-2 nm vysokou nativní vrstvu SiO₂.

5.1.1 Metoda depozice GaN

Jako zdroj svazku gallia byla použita efúzní cela od firmy Omicron. Charakteristická hodnota toku gallia (*flux*) byla pro všechny experimenty nastavena na 77 nA. Jedná se o nízkou hodnotu toku gallia, která představuje odhadovanou rychlost depozice cca 1 ML¹ za 7 min.

Jako zdroj nízkoenergiových iontů dusíku byl použit iontově-atomární zdroj poskytující svazek iontů dusíku N₂⁺ o energii $E = 50$ eV. Tato energie je postačující k tomu, aby se molekuly dusíku na povrchu substrátu disociovaly (disociační energie $E = 9,76$ eV) a zároveň není příliš vysoká, takže nedochází k odprašování atomů z povrchu. Nastavení iontově-atomárního zdroje, které bylo použito pro depozice GaN je v Tab. 5.1. Pro depozice byl použit svazek iontů dusíku s proudovou hustotou 1 μAcm⁻².

Nastavení iontového zdroje	
Tlak dusíku v komoře	$p = 5 \times 10^{-5}$ Pa
Energie iontů	$E = 50$ eV
Proud procházející vláknem	$I = 5,7$ A
Potenciál na kolimátoru	$U = -700$ V
Potenciál na extrační elektrodě	$U = -28$ V
Potenciál na fokusační elektrodě	$U = -130$ V

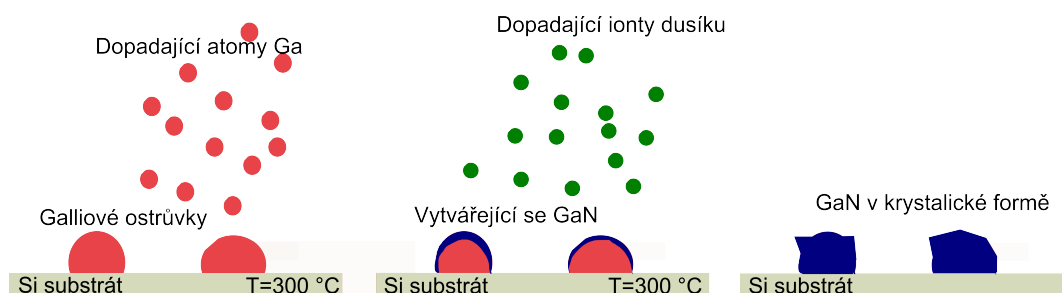
Tab. 5.1: Nastavení iontově-atomárního zdroje, které bylo používáno při depozici GaN vrstev pro emisi dusíkových iontů.

Depozice GaN pomocí napařování z efúzní cely za současného působení iontového svazku se ukázala jako nevhodná technologie pro selektivní růst GaN. Důvodem je okamžitá tvorba GaN klastrů na povrchu. Tyto klastry mají na povrchu křemíku velmi malou difúzní délku, Proto nedifundují dlouho po povrchu a nestíhají ulpívat na strukturách vytvořených metodou FIB. Oproti tomu gallium samotné má na povrchu křemíku při zvýšené teplotě velkou difúzní délku. To umožňuje velkou migraci po povrchu a následné vytvoření nukleačního místa na výrazných strukturách, které byly pro selektivní růst vytvořeny.

Z těchto důvodů byla pro selektivní růst GaN zvolena metoda postnitridace (schéma metody je na Obr. 5.2). Nejprve bylo efúzní celou za zvýšené teploty substrátu nanášeno gallium a následně byla vrstva dusíkovými ionty za stejné teploty

¹ *monolayer* – monovrstva

nitridována. Na povrchu substrátu tedy dopadající gallium nejprve tvoří ostrůvky, které se díky velké difúzní délce mohou tvořit právě na vytvořených strukturách. Tyto ostrůvky jsou poté vystaveny dopadajícím iontům dusíku a gallium tvoří vazbu s disociovaným dusíkem, takže na povrchu ostrůvku se tvoří vazba Ga-N. Tento děj, postnitridace, je samozřejmě omezen velikostí Ga ostrůvků, protože hloubka, do které se ionty dusíku dostanou, je konečná (jednotky nm). Vazba Ga-N, která se na povrchu ostrůvku vytvoří, může difundovat dovnitř tohoto ostrůvku a celý ostrůvek Ga se takto transformuje na krystal GaN.



Obr. 5.2: Metoda postnitridace, která byla používána pro selektivní růst GaN krystalů.

Z důvodu malé difúzní délky Ga nedochází při pokojové teplotě k selektivnímu růstu na vzdálenosti větší jak cca 100 nm. Proto byly depozice prováděny za teploty $T = 200 - 300\text{ °C}$. Při této teplotě má gallium malý koeficient ulpění a velkou difúzní délku. Je možné očekávat desorpci atomů Ga z povrchu.

5.2 Selektivní růst Ga na SiO_2

Byly provedeny depozice Ga na SiO_2 . Depozice byly provedeny za teploty substrátu $T = 300\text{ °C}$. Tato hodnota byla zvolena z důvodu difúzních vlastností Ga na SiO_2 , které jsou při této teplotě vhodné pro selektivní růst. Nicméně přesné nastavení teploty substrátu pro depozici je v UHV podmínkách velice problematické.

Teplota substrátu byla výhradně měřena bezdotykovým teploměrem – optickým emisním pyrometrem. Pyrometr začíná přesně měřit až od teplot $T > 400\text{ °C}$. Žíhací proud, který odpovídal teplotě $T = 300\text{ °C}$, byl získán lineární regresí z žíhacího proudu, který odpovídal teplotě $T = 500\text{ °C}$. Je nutné poznamenat, že tato aproximace může vykazovat velkou chybu ($\pm 20\text{ °C}$), což může mít výrazný vliv na výsledek depozice. Snahou bylo získat teplotu substrátu, která by byla nastavitelná opakovatelně. Odlišná metoda měření teploty, např. měření termočlánkem, nebyla zvolena z důvodu možné kontaminace substrátu.

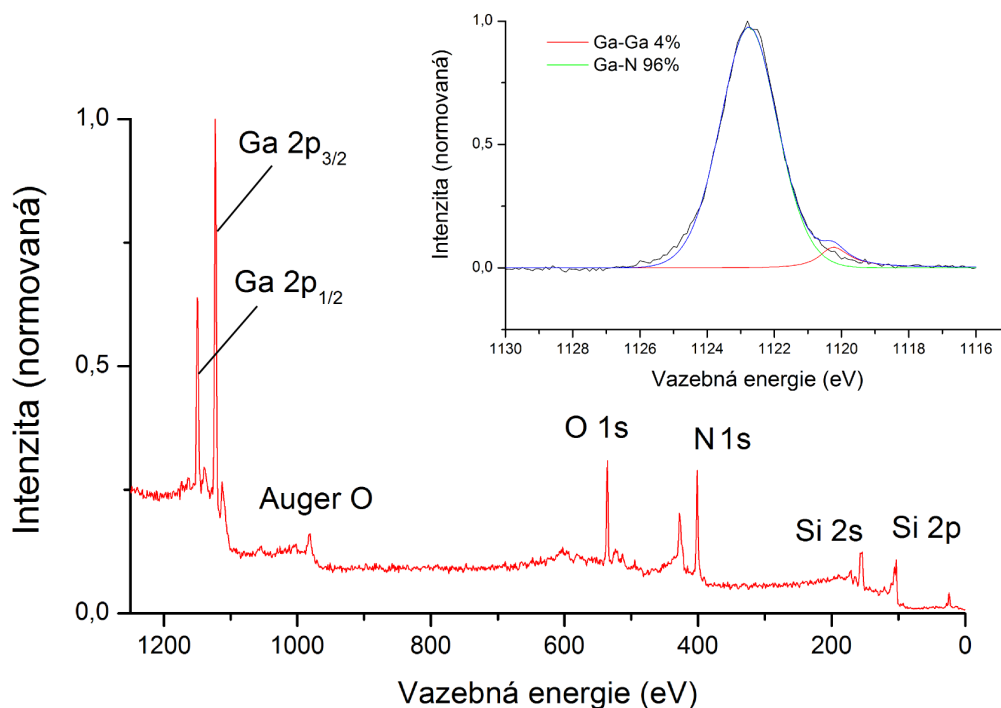
Byly provedeny čtyři depozice Ga na SiO_2 při použití substrátu modifikovaného fokusovaným iontovým svazkem. Teplota substrátu byla $T = 300\text{ °C}$ a Ga se deponovalo po dobu $t = 120\text{ min}$. Žádná depozice však nevykazovala známky selektivního růstu. Ostrůvky Ga pokrývaly celý vzorek, nebo se na vzorku nevyskytovaly vůbec. Majoritním důvodem je nepřesné nastavení teploty substrátu. Dalším možným důvodem je, že depozice byly prováděny po dobu $t = 120\text{ min}$ a následně byla teplota

rázově snížena na teplotu pokojovou. Při depozici GaN teplota není takto snížena, nýbrž následuje nitridace Ga vrstvy iontovým svazkem. V čase mezi depozicí Ga a nitridací a při nitridaci samotné dochází stále k desorpci Ga z povrchu, což může vést k migraci Ga k energeticky výhodným stavům, dochází k Ostwaldovu zrání – selektivnímu růstu.

5.3 Selektivní růst GaN na SiO₂

Byla provedena série depozic GaN na substrát modifikovaný fokusovaným iontovým svazkem. Depozice byly prováděny za různých teplot a různých depozičních časů pro pochopení charakteru růstu krystalů na povrchu substrátu. Nastavení teploty bylo pro depozice klíčové, bylo ovšem obtížně měřitelné pro teploty $T < 400\text{ °C}$ (viz výše). Po sérii depozic bylo selektivního růstu dosaženo.

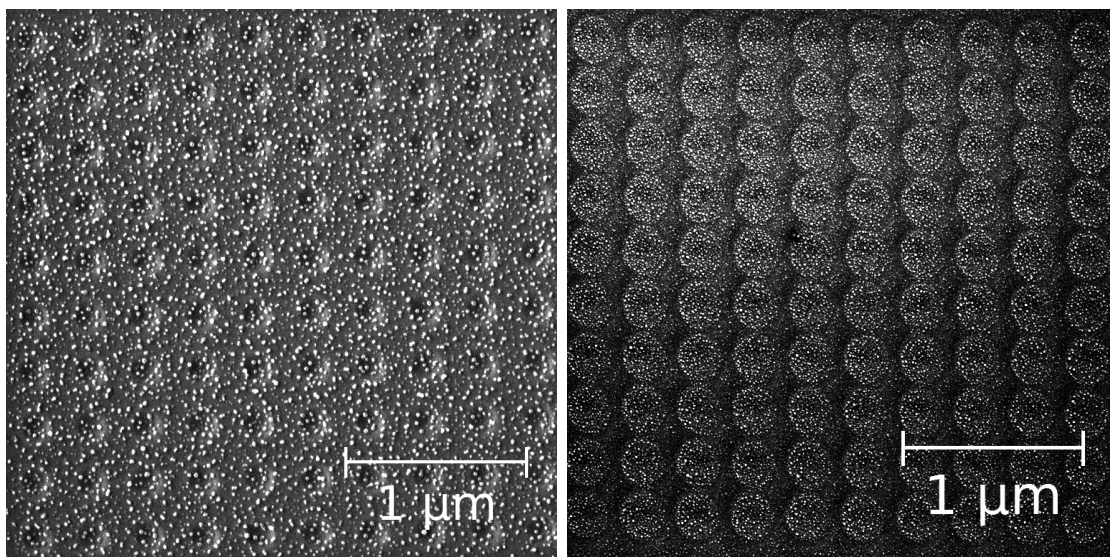
Při depozici Ga po dobu $t = 36\text{ min}$, nitridaci po dobu $t = 60\text{ min}$ při teplotě $T = 200\text{ °C}$ nebylo selektivního růstu dosaženo. Na vzorku se neselektivně vytvořila vrstva krystalů na celém povrchu (Obr. 5.4 vlevo). Vzorek byl studován metodou XPS, aby se dokázala přítomnost GaN na vzorku. Získaný XPS pík Ga 2p_{3/2} byl fitován v programu UNIFIT (výsledek fitování na Obr. 5.3). Spektrum vykazovalo přítomnost GaN na vzorku, vazba Ga-N byla dle fitování zastoupena v 96 % vrstvy.



Obr. 5.3: Velký graf - XPS měření GaN vrstvy, která byla deponována za teploty $T = 200\text{ °C}$. Malý graf - fitovaný pík Ga 2p_{3/2}.

Při další depozici se Ga deponovalo po dobu $t = 60\text{ min}$ a nitridace probíhala po dobu $t = 120\text{ min}$ při teplotě $T = 200\text{ °C}$. Na vzorku došlo opět k vytvoření krystalů

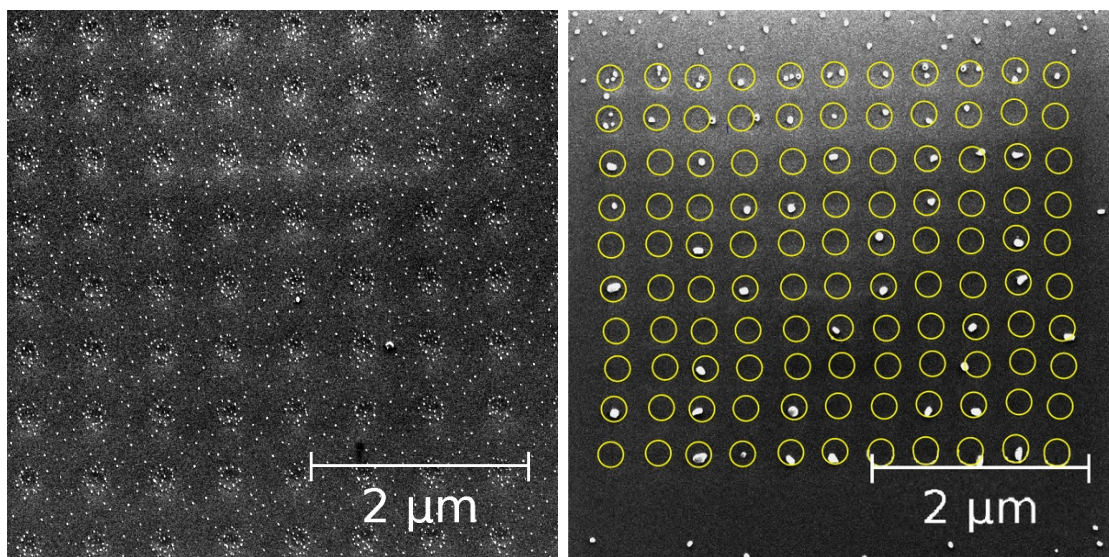
GaN (dle XPS). Krystaly byly rozesety po celém vzorku. Ve vytvořených dírách se ale krystaly vyskytovaly ve větším počtu než v jejich okolí (Obr. 5.4 vpravo). Vytvořené krystaly byly menší než v předchozí depozici. Důvodem těchto rozdílných vlastností je nepřesnost v nastavení teploty substrátu a změna doby depozice Ga.



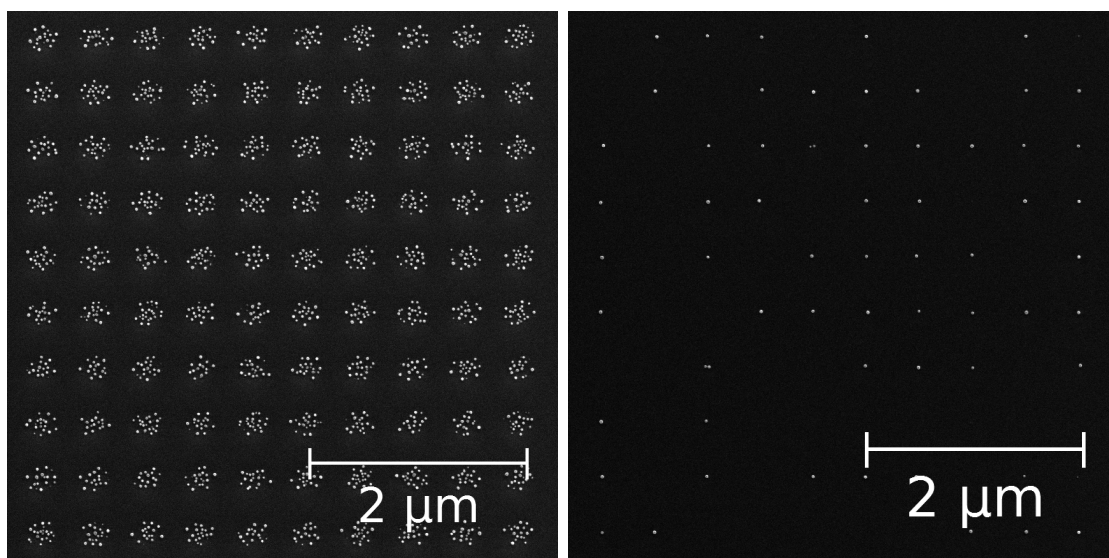
Obr. 5.4: Vlevo - zcela neselektivní depozice krystalů GaN. Vpravo - lze pozorovat větší hustotu krystalů v oblasti děr ve srovnání s okolím. Obě depozice provedeny při $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Při depozici Ga po dobu $t = 36\text{ min}$, následné nitridaci po dobu $t = 90\text{ min}$ při teplotě $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se na vzorku opět vytvořily krystaly. Krystaly byly tvořeny GaN (dle XPS). Selektivního růstu krystalů na vytvořených strukturách nebylo dosaženo absolutně. Krystaly byly vytvořeny na celé ploše vzorku. Nicméně byly nalezeny matice, kde docházelo k pravidelným uskupením krystalů, krystaly se často vyskytovaly ve větším počtu v oblasti vytvořených děr (Obr. 5.5 vlevo). Dokonce byla nalezena matice, kde k selektivnímu růstu došlo, byť s nízkým procentem obsazenosti nuklečních pozic (Obr. 5.5 vpravo). Tato nízká obsazenost naznačovala nedostatek napařovaného Ga při depozici. Z tohoto důvodu byla prodloužena doba depozice Ga při dalších experimentech.

Poté byla provedena depozice GaN při depozici Ga po dobu $t = 120\text{ min}$, následné nitridaci po dobu $t = 120\text{ min}$ a při teplotě $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při této depozici bylo selektivního růstu GaN dosaženo. Na vzorku se vytvořily krystaly pouze ve vytvořených dírách (Obr. 5.6 vlevo). Analýza XPS nedokázala potvrdit přítomnost gallia, což bylo zapříčiněno tím, že vytvořené struktury jsou malé (oblast cca $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}^2$) a rentgenový svazek na ně nebylo možné fokusovat. Vzhledem k předchozím experimentům je však možné předpokládat, že krystaly jsou tvořeny GaN. Výška takto vytvořených krystalů byla $25\text{--}30\text{ nm}$, větší krystaly se na vzorku nevyskytovaly. Průměr těchto krystalů byl $30\text{--}40\text{ nm}$. Díry o nejmenším průměru ($d < 100\text{ nm}$) byly obsazeny právě jedním krystalem (Obr. 5.6 vpravo). To může být v budoucnu využito jako zárodek pro růst složitějších struktur na bázi GaN.

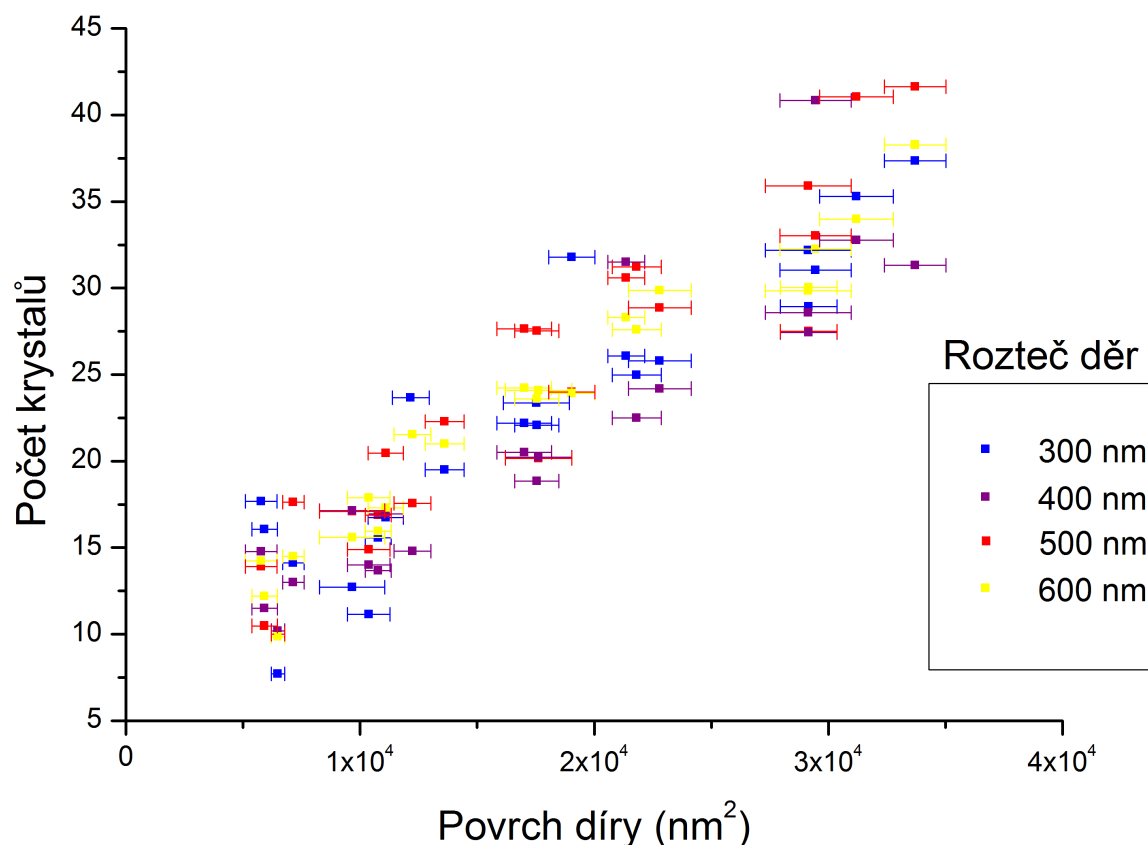


Obr. 5.5: Vlevo - Větší hustota krystalů v oblasti děr ve srovnání s okolím. Vpravo - Selektivní růst krystalů GaN ve vytvořených dírách, obsazenost 53%. Matice je zvýrazněná. Obě depozice provedeny při $T = 300^\circ\text{C}$. Žluté kroužky označují pozici děr.



Obr. 5.6: Vlevo - SEM měření úspěšného selektivního růstu krystalů GaN. Vpravo - matice, kde zárodečný defekt byl tvořen jedním bodem leptaným metodou FIB. Tyto body jsou obsazeny právě jedním krystalem, obsazenost 63%.

Tento vzorek byl analyzován užitím metody SEM. Byly vytvořeny obrazy povrchu všech matic s cílem vykreslit závislost obsazenosti jednotlivých děr krystaly. Obrazy byly analyzovány v programu Gwyddion, který umožnil spočítat krystaly v jednotlivých dírách. Hloubka a šířka děr byla změřena pomocí referenčního substrátu na mikroskopu atomárních sil. Referenční substrát byl vytvořen metodou FIB za zcela totožných podmínek jako substrát, na který bylo deponováno. Z těchto dat byla vytvořena závislost počtu krystalů na povrchu díry (Obr. 5.7).



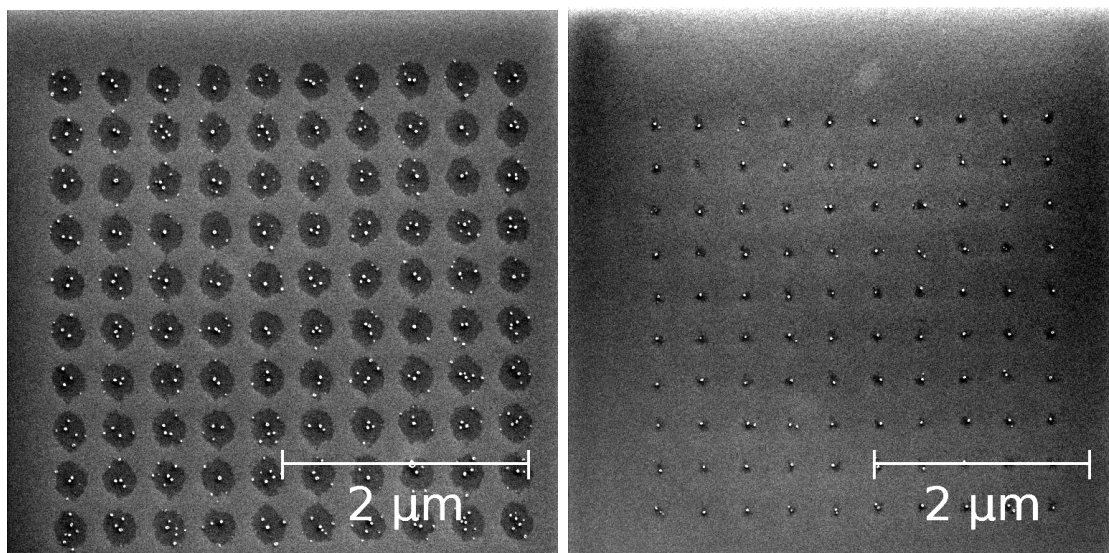
Obr. 5.7: Graf znázorňující závislost povrchu jedné díry na počtu nanesených krystalů, které se v díře nacházejí. Barevně jsou odlišeny systémy matic s různou roztečí.

Zjištěná závislost má v daném rozsahu lineární charakter. Graf je odlišen barevně z důvodu očekávané závislosti na rozteči děr. Tato závislost však není prokazatelná. To souvisí s difúzní délkou Ga při depozičních podmínkách. Ostrůvky Ga, vznikající na vytvořených dírách, jsou pravděpodobně schopny přijímat další Ga jen z určité vzdálenosti díky neustálé desorpci Ga z povrchu. Tato vzdálenost byla však při depozici menší než rozteč děr, proto se, pravděpodobně, ve výsledku daná závislost neprojevuje.

Následně byla provedena depozice GaN při depozici Ga po dobu $t = 120$ min při teplotě $T = 300$ °C a při nitridaci po dobu $t = 120$ min při teplotě $T = 200$ °C. Galliová vrstva byla tedy nitridována při nižší teplotě než na předchozím vzorku.

Depozice dopadla úspěšně. Bylo dosaženo selektivního růstu, krystaly se nacházely jen v oblasti děr a měly velikost 15–20 nm (Obr 5.8 vlevo). Analýza XPS opět

nevykazovala přítomnost galliového píku, nicméně při zkušenostech z předchozích experimentů je možné předpokládat, že byly krystaly tvořeny GaN. Opět se na vzorku vyskytovaly matice (s nejmenším průměrem děr), kde se vyskytovaly díry obsazené právě jedním krystalem (Obr 5.8 vpravo). Obsazenost těchto matic dosahovala i 100 %.



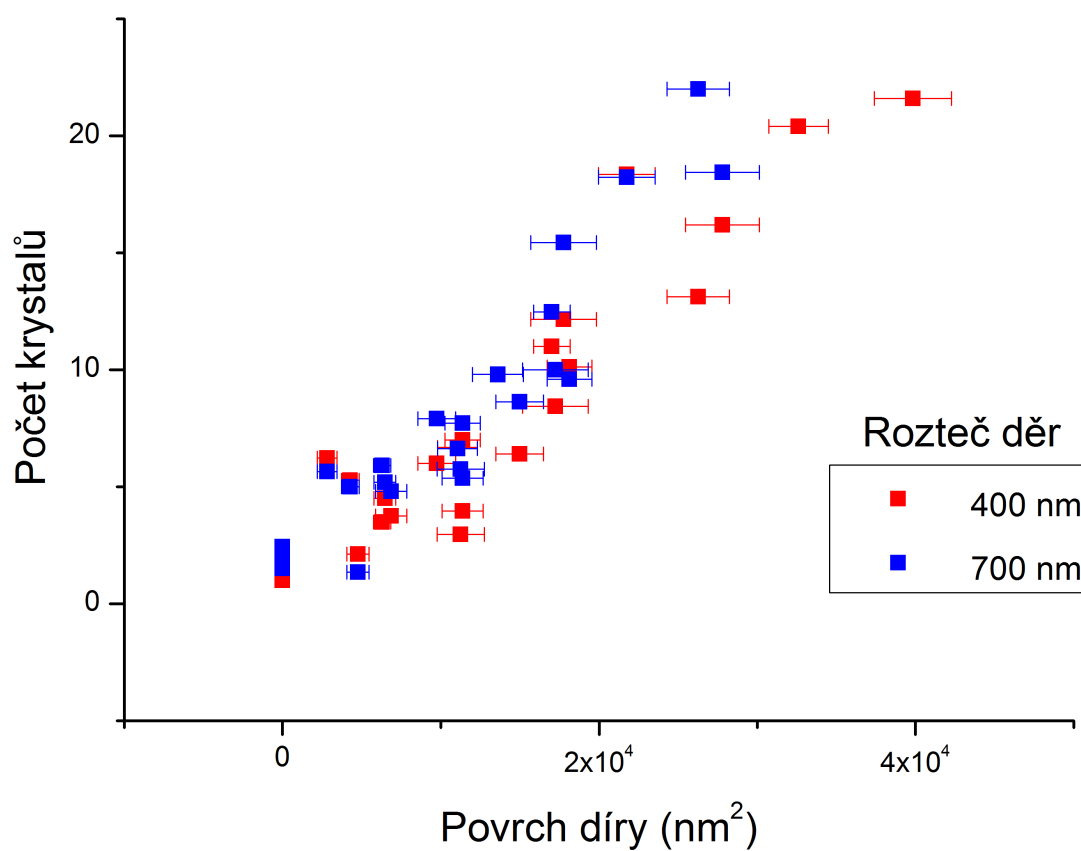
Obr. 5.8: Vlevo - Úspěšný selektivní růst krystalů GaN. Vpravo - matice, kde zárodečný defekt byl tvořen jedním bodem leptaným metodou FIB. Tyto body jsou obsazeny právě jedním krystalem, obsazenost 100%.

Daný vzorek byl analyzován stejným způsobem. Opět byly sečteny krystaly v jednotlivých dírách s použitím dat získaných elektronovým mikroskopem. Hloubka a šířka jednotlivých děr byla také získána pomocí měření referenčního vzorku mikroskopem atomárních sil. Ze získaných dat byl vykreslen graf závislosti počtu krystalů GaN v jednotlivých dírách matice na povrchu daných děr (Obr. 5.9), kde je opět znázorněna závislost pro různé rozteče, která opět není prokazatelná z důvodů zmíněných výše.

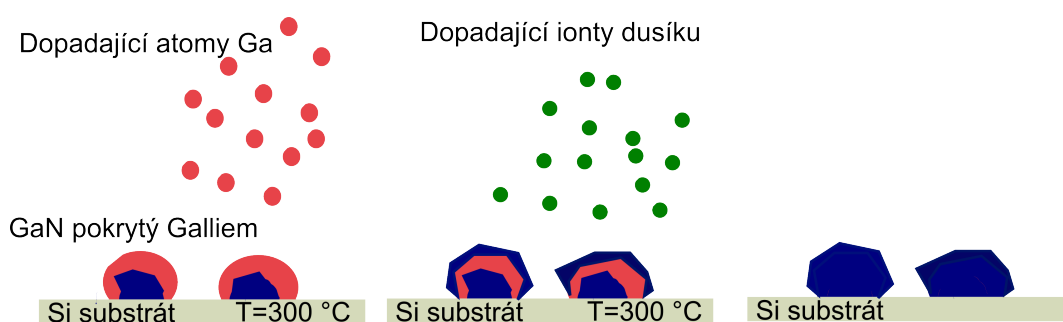
5.4 Pulzní depozice GaN vrstev

Ukázalo se, že metodou postnitridace nelze vytvořit velké krystaly (jeden rozměr větší jak 100 nm). Na substrátu se vytvoří vrstva hustě zaplněná menšími krystaly. Podobně se u selektivního růstu ukázalo, že namísto velkých krystalů se v dírách tvoří shluky menších krystalů o přibližně stejné velikosti. Proto byla zvolena unikátní metoda pulzní depozice, která je schopná tvorby velkých krystalů GaN.

Princip metody spočívá ve střídavém nanášení gallia a následném nitridování galliové vrstvy, čili jde vlastně o opakovanou metodu postnitridace. Schéma metody je na Obr. 5.10. Základním předpokladem této metody je, že se postnitridací na vzorku vytvoří krystal GaN. Na substrát je následně opět naneseno gallium, které díky jeho povrchové difúzi ulpí na krystalu GaN, podobně jako ulpívá na nerovnostech vytvořených metodou FIB. Nanesené gallium je následně nitridováno iontovým



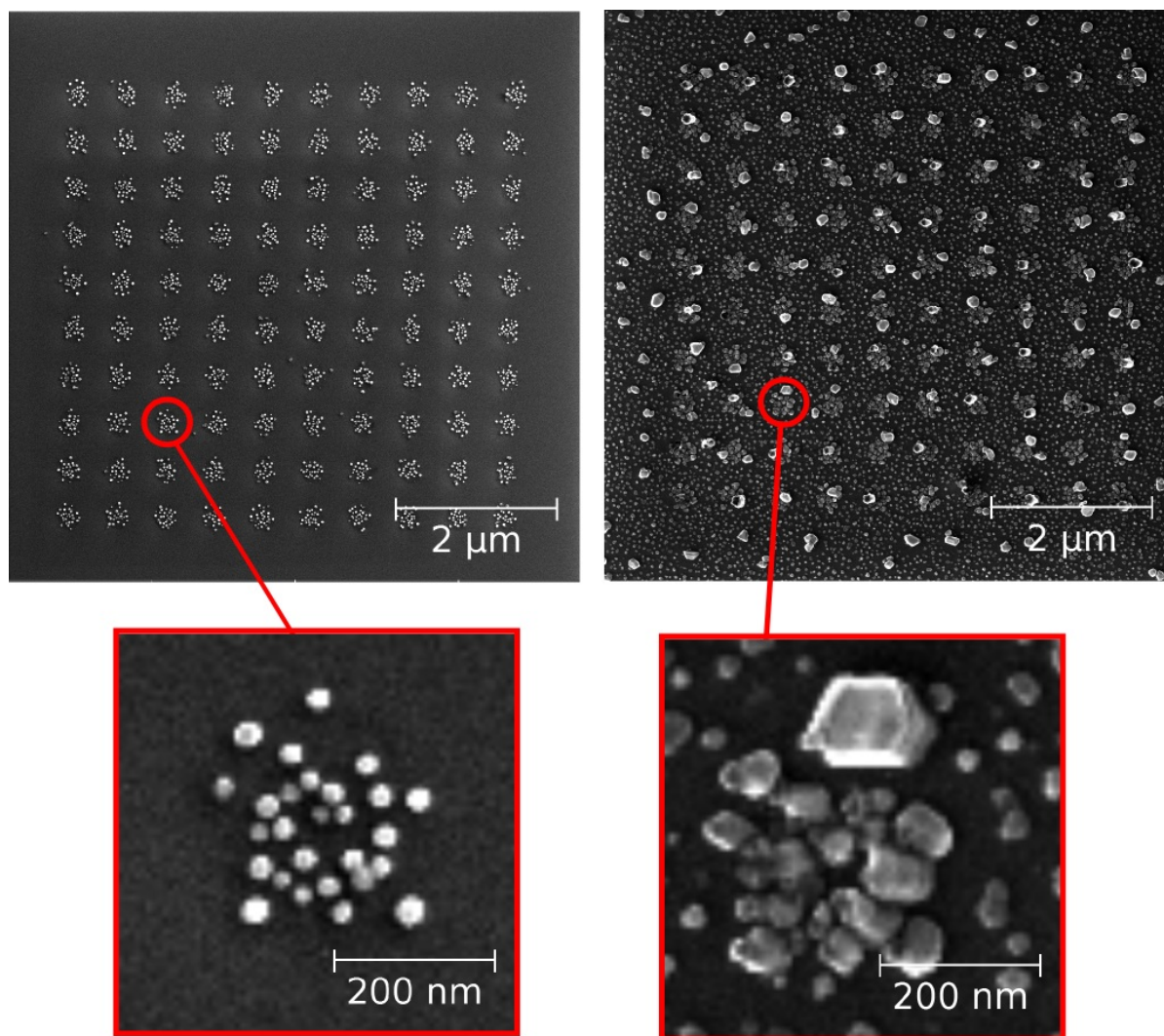
Obr. 5.9: Graf znázorňující závislost povrchu jedné díry na počtu nanesených krystalů, které se v díře nacházejí. Barevně jsou odlišeny systémy matic s různou roztečí.



Obr. 5.10: Schéma metody pulzní depozice, která byla využívána pro zvětšování objemu již nanesených krystalů.

svazkem, což má za následek zvětšení krystalu GaN. Opakováním tohoto postupu je možné krystal dále zvětšovat na volitelný objem.

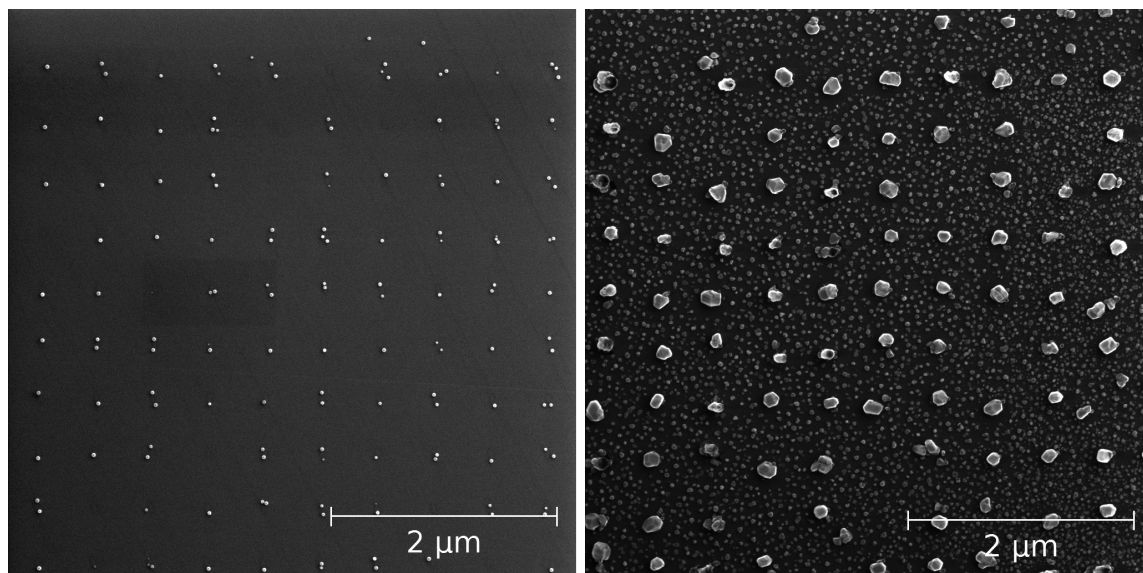
Protože pro jasně prokazatelné zvětšení krystalů je potřeba provést několik cyklů depozice Ga a nitridace, jedná se o metodu časově náročnou. Jako substrát pro pulzní depozici byl zvolen vzorek, na který byly selektivně narosteny krystaly GaN.



Obr. 5.11: Metoda pulzní depozice. Vlevo – SEM obrázek matice před pulzní depozicí. Vpravo – SEM obrázek po pěti cyklech pulzní depozice. Zvětšení původních krystalů je zřejmé.

Jako substrát byl tedy použit vzorek, na který bylo deponováno Ga po dobu $t = 120$ min, vrstva byla nitridována po dobu $t = 120$ min, to vše při teplotě $T = 300$ °C. Na vzorku vznikly krystaly GaN v dírách vytvořených fokusovaným iontovým svazkem. Vzorek byl z důvodu měření AFM a SEM vystaven působení vzduchu, což mohlo mít vliv na výsledek depozice. Po vložení do UHV aparatury byl vzorek žíhán na teplotu $T = 400$ °C po dobu $t = 75$ min z důvodu odstranění nečistot. Následně bylo provedeno pět cyklů depozice GaN a nitridace po dobu $t = 60$ min, přičemž poslední nitridace byla prováděna po dobu $t = 120$ min. To aby

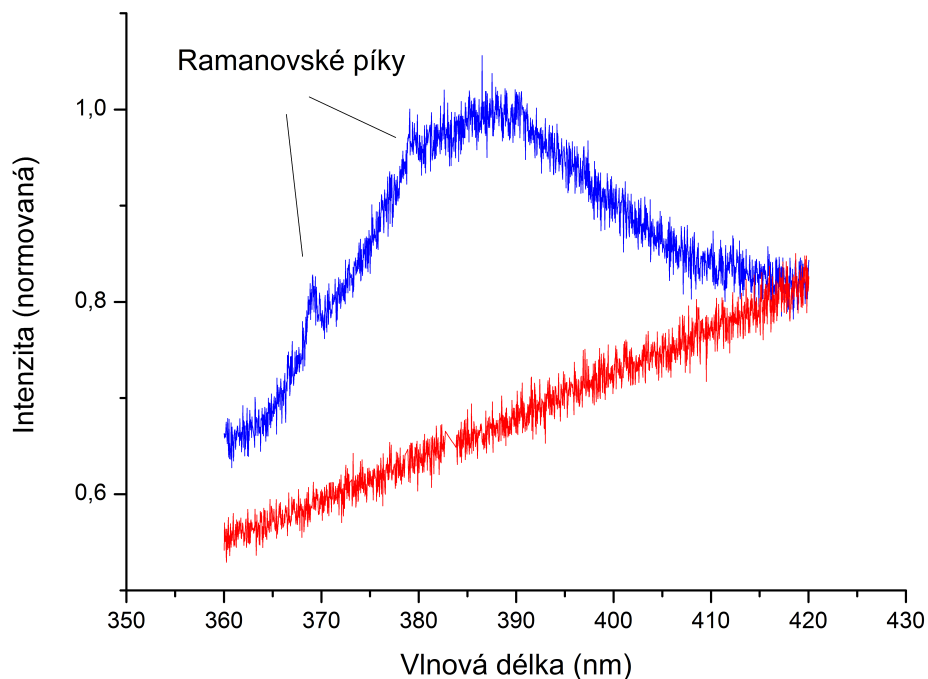
bylo zajištěno, že vazba Ga-N se na vzorku vyskytuje v největší možné míře. Gallium se tedy deponovalo celkově pět hodin a nitridace probíhala šest hodin. V čase mezi depozicí Ga a nitridací byla teplota snížena na teplotu pokojovou, kvůli snížení desorpce gallia. Při poslední, páté, depozici Ga došlo k chybě a gallium se deponovalo po dobu $t = 35$ min za pokojové teploty.



Obr. 5.12: Metoda pulzní depozice. Vlevo je SEM obrázek matice s dírami obsazenými jednotlivými atomy před pulzní depozicí, vpravo je obrázek po pěti cyklech pulzní depozice. Selektivní růst velkých krystalů na těchto nukleačních místech je zřejmý.

Analýza SEM mikroskopem prokázala tvorbu velkých krystalů GaN (dle analýzy XPS). Krystaly, které byly již dříve v dírách se prokazatelně zvětšily (Obr. 5.11). Na vzorku se dále objevily malé krystaly rozesté po celém povrchu vzorku. Ty vznikly pravděpodobně důsledkem chyby, že se Ga deponovalo po dobu $t = 35$ min za pokojové teploty, kdy má gallium vysoký koeficient ulpění. Na vzorku se dále nacházely velké krystaly. Matice o nejmenším průměru děr, které byly před pulzní depozicí obsazeny jednotlivým krystaly, vykazovaly po pulzní depozici obsazení právě těmito velkými krystaly (zobrazeno na Obr. 5.12).

Protože se na celém povrchu vzorku, připraveného pulzní depozicí, vyskytovaly velké krystaly, které byly 200 nm široké a 100 nm vysoké (dle dat získaných z AFM), s jasně viditelnými fazetami, byl vzorek podroben analýze fotoluminiscenční spektroskopii na Fyzikálním ústavu AV ČR. Pro vybuzení fotoluminiscence byl použit UV laser (HeCd) s vlnovou délkou $\lambda = 325$ nm. Získané spektrum je na Obr. 5.13. Byl pozorován pík na hodnotě vlnové délky $\lambda = 385$ nm (3,22 eV) s pološířkou 0,3 eV. Čistá epitaxní vrstva GaN by měla zářit na vlnové délce $\lambda = 365$ nm (3,4 eV). Tento posun může být zapříčiněn mnoha vlivy (zejména vyšší hustota dislokací, přítomnost nečistot, rozměry krystalů). Ve spektru se také projeví Ramanovské píky.



Obr. 5.13: Fotoluminiscence GaN krystalů vytvořených pulzní depozicí. Zřetelný pík na hodnotě $\lambda = 385$ nm (3,22 eV). Ve spektru se projevíly také Ramanovské píky. Červeně je znázorněn šum, který je způsoben vlivem pozadí.

Bylo prokázáno, že pulzní metodou je možné zvětšovat krystaly. Dokonalého selektivního růstu touto metodou však dosaženo nebylo. Důvodem je obtížné určení teploty substrátu a možná vysoká kontaminace vzorku po vystavení působení vzduchu. Nicméně je zřejmé, že selektivní růst metodou pulzní depozice je dosažitelný. Zejména schopnost selektivního nanesení jednotlivých krystalů na vzorek a jejich následné kontrolované zvětšování může být přínosná.

Závěr

Bakalářská práce se zabývala studiem selektivního růstu GaN na substrátu modifikovaném fokusovaným iontovým svazkem. Byla provedena rešeršní studie, týkající se růstu ultratenkých vrstev GaN a metod jeho přípravy. Zvláštní důraz byl kladen na metodu pulzní depozice, která byla v této práci pro depozici krystalů GaN představena vůbec poprvé. Pomocí metody fokusovaného iontového svazku byly na křemíkových substrátech s nativní vrstvou SiO₂ vytvořeny struktury s rozlišením cca 10 nm. Na tyto struktury byla provedena série depozic GaN s cílem dosažení selektivního růstu.

Selektivního růstu bylo dosaženo metodou postnitridace, kterou se dá vytvořit krystalický GaN. Nejprve nanesením gallia a následným nitridováním nanesené vrstvy svazkem iontů molekulárního dusíku za teploty substrátu $T > 200$ °C. Struktury vytvořené fokusovaným iontovým svazkem byly obsazeny krystaly GaN s úspěšností 100% a na rovných plochách vzorku se nevyskytovaly. Analýza obsazenosti struktur v závislosti na jejich parametrech, zejména jejich ploše, dokonce vedla k vynesení lineární závislosti počtu nadeponovaných krystalů na ploše vytvořených struktur.

Dále byla zkoumána metoda pulzní depozice. Tato časově náročná metoda spočívala v neustálém opakování metody postnitridace. To z důvodu snahy o vytvoření velkých krystalů. Jako substrát byl zvolen vzorek, na kterém byly selektivně naneseny krystaly GaN. Výsledek pulzní depozice na tento substrát prokázal, že metoda pulzní depozice je schopná tvořit krystaly GaN o objemu, který se dá ovlivňovat podmínkami depozice. Na krystalech GaN vytvořených touto metodou byla vybudována fotoluminiscence s píkem na hodnotě 3,22 eV s pološířkou 0,3 eV.

Výsledky, které práce přináší, mohou pomoci lépe pochopit vlastnosti růstu vrstev a krystalů GaN. Selektivní růst těchto krystalů na SiO₂, jehož bylo dosaženo, je pomocí sekvenční metody velice účinný a v kombinaci s metodou pulzní depozice může v budoucnu přinést zajímavé aplikace. Samotná metoda pulzní depozice je pak solidní alternativou k již zavedeným konvenčním metodám pro tvorbu GaN.

Literatura

- [1] OHRING, M.: *Materials Science of Thin Films, Second Edition: Deposition and Structure*, Academic Press – A Division of Harcourt Brace & Company, (1992).
- [2] IBACH, H.; LUTH, H.: *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science (Advanced Texts in Physics)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (2003).
- [3] SZWEDA, R.: *Gallium Nitride and Related Wide Bandgap Materials & Devices: A Market & Technology Overview 1998 – 2003*, Elsevier Advanced Technology, (2000).
- [4] HONDA, T.; FUJITA, N.; MAKI, K.: *Lattice constant of GaN grown on 6H-SiC by MOMBE*, Applied Surface Science, Volumes 159 – 160, str. 468 – 471, (2000).
- [5] HONDA, Y.; KUROIWA, Y.; YAMAGUCHI, Y.; SAWAKI, N.: *Growth of GaN crystal free from cracks on a Si(111) substrate by selective MOVPE*, Journal of Crystal Growth, Volume 242, Issues 1 – 2, str. 77 – 81, (2002).
- [6] LIETEN, R.R.; RICHARD, O.; DEGROOTE, S.: *Interface of GaN grown on Ge(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth, Volume 314, Issue 1, str. 71 – 75, (2011).
- [7] GIBART, P.: *Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth*, Reports on Progress in Physics, 67 667, (2004).
- [8] GIERAK, J.; BOURHIS, E.; JEDE R.: *FIB technology applied to the improvement of the crystal quality of GaN and to the fabrication of organised arrays of quantum dots*, Microelectronic Engineering, Volume 73 – 74, Issue 1, str. 610 – 614, (2004).
- [9] BEAUMONT, B.; VENÉGUÉS, P.; GIBART, P.: *Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN*, Physica Status Solidi, Volume 227, Issue 1, str. 1 – 43, (2001).
- [10] MOUSTAKAS, T.; PANKOVE, J.: *Gallium-Nitride (GaN) II, Volume 57 (Semiconductors & Semimetals)*, Academic Press San Diego, (1998).
- [11] MACH, J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (atomární a iontové svazkové systémy)*, dizertační práce, VUT v Brně, (2008).
- [12] ŠAMOŘIL, T.: *Vývoj atomárních a iontových svazkových zdrojů*, diplomová práce, VUT v Brně, (2009).

- [13] MACH, J.; ŠAMOŘIL, T.; VOBORNÝ, S.; KOLÍBAL, M.; ZLÁMAL, J.; SPOUSTA, J.; DITTRICHOVÁ, L.; ŠIKOLA, T.: *An ultra-low energy (30–200 eV) ion-atomic beam source for ion- beam-assisted deposition in ultrahigh vacuum*, VUT v Brně, (2011).
- [14] Howard J. Foster Center for irradiation of materials, webová stránka, www.cim.aamu.edu/Activities/ibad.html, (čerpáno duben 2012).
- [15] SIDORENKO, A.; PEISERT, H.; NEUMANN, H.; CHASSÉ, T.: *GaN nucleation on (0001)-sapphire via ion-induced nitridation of gallium*, Applied Surface Science, Volume 252, Issue 21, str. 7671 – 7677, (2006).
- [16] SIDORENKO, A.; PEISERT, H.; NEUMANN, H.; CHASSÉ, T.: *GaN nucleation on 6H-SiC(0001)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30 degrees: Ga and c-sapphire via ion-induced nitridation of gallium: Wetting layers*, Surface Science, Volume 601, Issue 18, str. 4521–4525, (2007).
- [17] UTKE, I.; MOSHKALEV, S.; RUSSEL, P.: *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications*, Oxford University Press, (2012).
- [18] YAO, N.: *Focused Ion Beam Systems*, Cambridge University Press New York, (2007).
- [19] BOWEN, R.; HILAL, N.: *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*, Elsevier-Butterworth-Heinemann, (2009).
- [20] WATS, J.; WOLSTENHOLME, J.: *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd., (2003).
- [21] POLČÁK, J.: *Analýza povrchů pevných látek pomocí fotoelektronů - počítačové řízení experimentů*, dizertační práce, VUT v Brně, (2011).
- [22] Torr Scientific, webová stránka, www.torrscientific.co.uk/index.php/products/x-ray-anodes, (čerpáno duben 2012).
- [23] BERGMAN, L.; MCHALE, J.: *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*, CRC Press – Taylor & Francis Group, (2011).